

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-124382

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

C07D471/06
C09B 3/18
C09K 11/06
G01N 30/88
// G01N 21/78

(21)Application number : 10-205974

(71)Applicant : CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING
INC

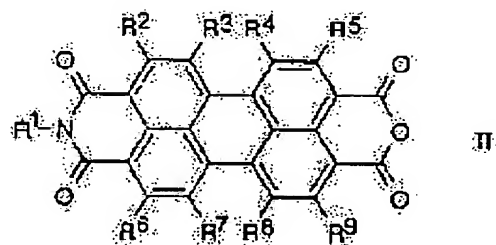
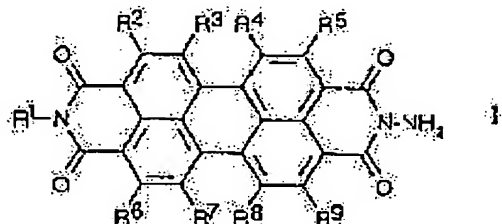
(22)Date of filing : 22.07.1998

(72)Inventor : LANGHALS HEINZ
JONA WOLFGANG

(30)Priority

Priority number : 97 1788
97 1789Priority date : 24.07.1997
24.07.1997Priority country : CH
CH(54) A NOVEL CARBONYL REAGENT THAT CAN DERIVE CARBONYL COMPOUND TO
FLUORESCENT COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain perylene
hydrazidimide that is easily soluble and readily available,
suitable for detection of carbonyl compounds and useful
as a dye.SOLUTION: This novel compound is represented by
formula I [R¹-R⁹ are each H, a (substituted) carbon
cyclic aromatic group, a (substituted) heterocyclic
aromatic group, a halogen, a (substituted) 1-18C alkyl,
OH, -CN, -NH₂, -NHSO₂ C1-18 alkyl, -SO₂C1-18 and
two adjacent groups may incorporate to form a carbon
ring or heterocyclic ring where R¹ is not -NH₂], typically
N-(alkyl)- perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid. The
compound of formula I is prepared by reaction of
perylene anhydrous imide with hydrazine or a compound
liberating hydrazine (suitably hydrazine hydrate).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than withdrawal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 01.06.2006

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-124382

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 D 471/06

C 0 7 D 471/06

C 0 9 B 3/18

C 0 9 B 3/18

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

G 0 1 N 30/88

G 0 1 N 30/88

C

// G 0 1 N 21/78

21/78

C

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号

特願平10-205974

(22) 出願日

平成10年(1998) 7月22日

(31) 優先権主張番号 1 9 9 7 1 7 8 8 / 9 7

(32) 優先日 1997年7月24日

(33) 優先権主張国 スイス (CH)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 7 1 7 8 9 / 9 7

(32) 優先日 1997年7月24日

(33) 優先権主張国 スイス (CH)

(71) 出願人 396023948

チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
スイス国, 4057 パーゼル, クリベツクシュトラーセ 141

(72) 発明者 ハインツ ラングハルス

ドイツ連邦共和国 85521 オットブルン
アイヒェンドルフシュトラーセ 40

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外3名)

最終頁に続く

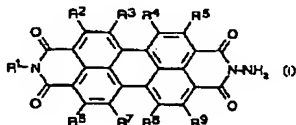
(54) 【発明の名称】 カルボニル化合物の蛍光誘導体化—新規なカルボニル試薬

(57) 【要約】

【課題】 カルボニル化合物の検出に適し、易溶性で入手の容易なペリレンアミノ誘導体の染料を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I) :

【化26】

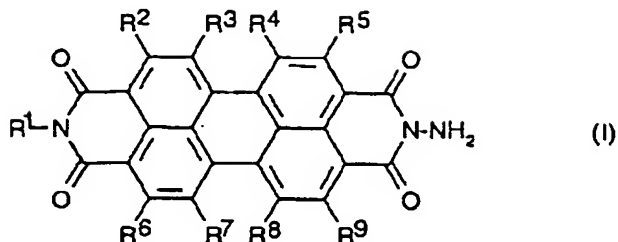


〔式中、R¹~R⁹は、同一又は異なり、水素、又は、非置換若しくは置換炭素環式芳香族基、非置換若しくは置換複素環式芳香族基、ハロゲン、非置換若しくは置換の、C₁-C₁₈アルキル、-OH、-CN、-NH₂、-NHSO₂C₁-C₁₈アルキル、-SO₂C₁-C₁₈アルキルなどであり、2個の隣接する基は一緒になって炭素環又は複素環を形成してもよいが、但しR¹は-NH₂ではない〕のペリレンヒドラジドイミド。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I) :

【化 1】



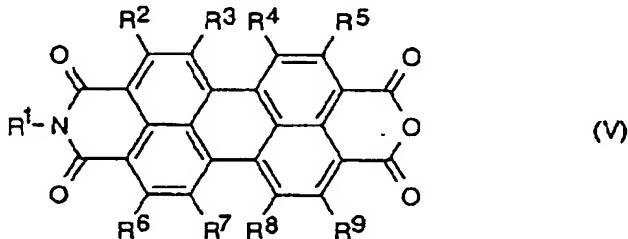
【式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、同一又は異なり、それぞれ、水素、又はこれらの基の1～9個は、非置換若しくは置換炭素環式芳香族基、非置換若しくは置換複素環式芳香族基、ハロゲン、非置換若しくは置換の、C₁～C₁₈アルキル、-OR¹⁰、-CN、-NR¹¹R¹²、-COR¹³、-NR¹⁴COR¹³、-NR¹⁰COOR¹³、-NR¹⁰CONR¹¹R¹²、-NHSO₂R¹³、-SO₂R¹³、-SOR¹³、-SO₂OR¹³、-CONR¹¹R¹²、-SO₂NR¹¹R¹²、-N=N R¹⁵、-OCOR¹³及び-OCONHR¹³ (ここで、R¹³は、C₁～C₁₈アルキル、C₆～C₁₀アリール、又は非置換若しくはハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシ置換ベンジル、又は5～7員環の複素環基であり、R¹¹及びR¹²は、それぞれ、互いに独立して、水素；非置換若しくはシアノ若しくはヒドロキシ基置換C₁～C₁₈アルキル；C₃～C₂₄-シクロアルキル；C₆～C₁₀アリール又は5～7員環のヘテロアリールであるか；又はR¹¹とR¹²は、一緒に、又は、場合により、他の基：R²～R⁹の少なくとも一つと共

に、5～若しくは6員環の炭素環又は複素環を形成し、R¹⁰は、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₃～C₂₄-シクロアルキル、C₆～C₁₀アリール又は5～7員環のヘテロアリールであり、R¹⁴は、水素；非置換若しくはシアノ、ヒドロキシ若しくはC₁～C₄アルコキシカルボニル置換C₁～C₁₈アルキル；C₃～C₂₄-シクロアルキル；C₁～C₄アルキルアリール；非置換若しくはハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシ置換C₆～C₁₀アリールであるか；又は5～7員環の複素環であり、そしてR¹⁵は、カップリング成分の基であるか、又は、非置換若しくはハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシ置換C₆～C₁₀アリールである) よりなる群から選ばれる基であり、2個の隣接する基は一緒になって炭素環又は複素環を形成してもよいが、但しR¹は-NH₂ではない) のペリレンヒドラジドイミド。

【請求項 2】 ペリレンヒドラジドイミド I を製造するための方法であって、(a) 一般式 (V) :

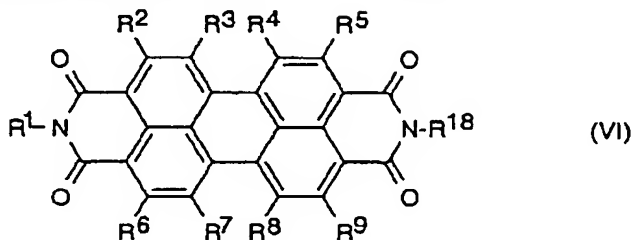
【化 2】



のペリレン無水物イミドを、ヒドラジン又はヒドラジン生成する化合物と反応させるか、又は (b) 一般式

(VI) :

【化 3】



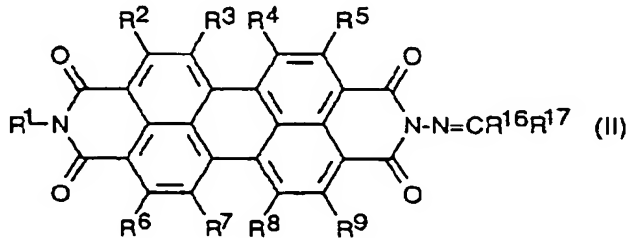
(上記式中、

R¹⁸は、R¹と同義であるが、R¹及びR¹⁸は、同時に同じ置換基を有することを必ずしも必要としない) のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボンビスイミドをヒドラジン分解することにより製造することを特徴とする方法。

【請求項 3】 カルボニル化合物類、金属塩類、プロトン酸類及びアシル化剤類を検出するための、ペリレンヒドラジドイミド I の用途。

【請求項 4】 一般式 (II) :

【化 4】



(式中、

R¹⁶及びR¹⁷は、同一又は異なり、基：R²～R⁹に与えられた意義を有する) のペリレンヒドラゾン。

【請求項 5】 請求項 4 記載のペリレンヒドラゾン II を製造するための方法であって、請求項 1 記載のペリレンヒドラジドイミド I を、カルボ

ニル化合物： $R^{16}R^{17}C=O$ と反応させることを特徴とする方法。

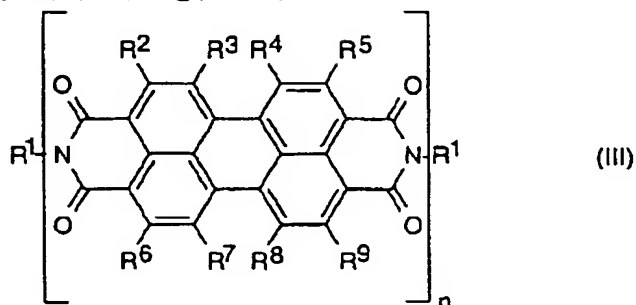
【請求項 6】 カルボニル化合物とヒドラジドとの反応によるカルボニル化合物を同定するための方法であつて、

請求項 1 記載のペリレンヒドラジドイミド I を、カルボ

ニル化合物： $R^{16}R^{17}C=O$ と反応させ、生成したペリレンヒドラゾン II を分光分析学又はクロマトグラフィにより分析することを特徴とする方法。

【請求項 7】 式 (III)：

【化 5】



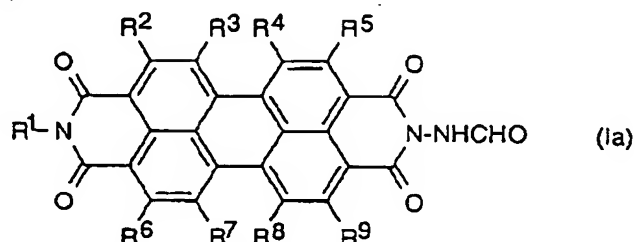
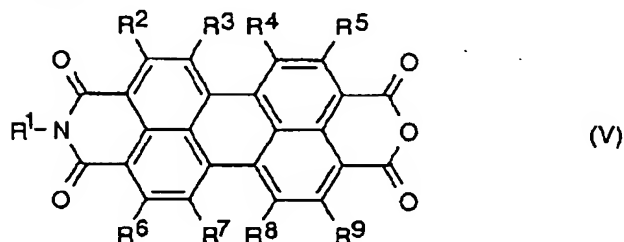
(式中、

基： R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、請求項 1 記載と同義であり、 n は 2 又は 3 であり、そして R^1 は、別のものとして、 $-NH_2$ であってもよい) のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド。

【請求項 8】 式 (III) [ここで、 $n=2$ (III a) である] の二発蛍光のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドを製造するための方法であつて、

請求項 1 記載のペリレンヒドラジドイミド I を、式 (V)：

【化 6】



(式中、

基： $R^1 \sim R^9$ は、請求項 1 記載と同義である) のホルムアミドを、請求項 8 記載の N-置換ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-9, 10

(式中、

$R^1 \sim R^9$ は、請求項 1 記載と同義である) の N-置換ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-9, 10-イミドと反応させることによる方法。

【請求項 9】 式 (III) [式中、 $n=2$ (III a) である] のペリレン誘導体を製造する方法であつて、請求項 2 記載のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド VI をヒドラジン分解することによる方法。

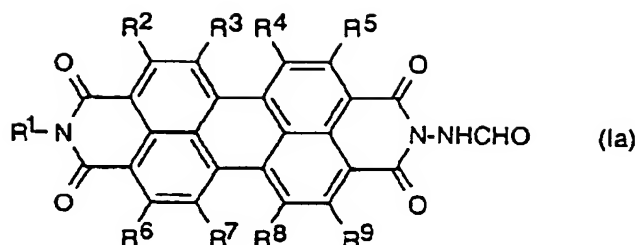
【請求項 10】 式 (III) [式中、 $n=2$ (III a) である] のペリレン誘導体を製造する方法であつて、式 (I a)：

【化 7】

イミド V と反応させることによる方法。

【請求項 11】 式 (I a)：

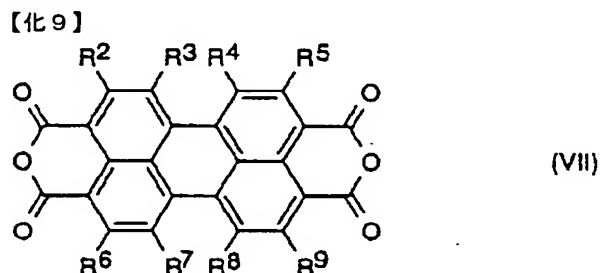
【化 8】



(式中、
基：R¹～R⁹は、請求項 1 に記載と同義である) のホルムアミド。

【請求項 12】 ホルムアミド I a を製造するための方法であって、
ペリレンヒドラジドイミド I を、ギ酸又はギ酸誘導体と反応させることによる方法。

【請求項 13】 式 (III) [式中、n=3 (III b) である] の三発光のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドを製造する方法であって、
ペリレンヒドラジドイミド I を、式 (VII) :



(式中、
R²～R⁹は、請求項 1 に記載と同義である) のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸二無水物 (VII) と反応させることによる方法。

【請求項 14】 式 (I) [式中、n=3 (III b) である] のペリレン誘導体を製造するための方法であって、

ペリレンホルムアミド I a を、ペリレン-3, 4:9, 10-二無水物 VII と反応させることによる方法。

【請求項 15】 請求項 1 に記載のペリレン誘導体 I、請求項 4 に記載のペリレン誘導体 II 及び請求項 7 に記載のペリレン誘導体 III の、ペイント類、ラッカー類、特に自動車用ラッカー類、塗料配合物類、紙用染料類、印刷インキ類、インキ、特にインクジェットプリンター類用インキ、製図及び書写の目的のインキ類の製造において、並びに、例えば乾式コピーシステム (ゼロックス法) 及びレーザープリンター類用、安全一標識目的用の電子写真においての、ポリマーの熔融着色のための着色剤として、建染め染料として、媒染染料として、蛍光の手段により、それらの対象を機械的に認識する目的のための対象認識用、光の振動数変換用、広範な、ディスプレイ、情報及び標識目的のための受動型ディスプレイ素子の生産用に、顔料及び染料のような、特別な色調が達せられるべきである着色剤への添加剤として、超伝導有

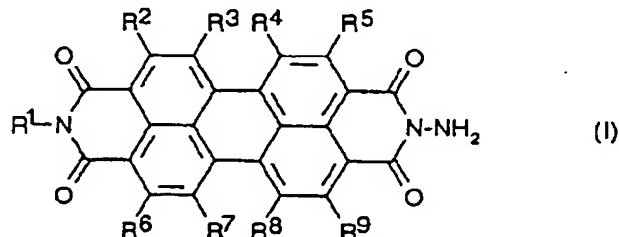
機物質、固体蛍光標識、装飾及び芸術的目的、トレーサー目的用の原料として、高度に鋭敏な検出法における蛍光染料として、光学光集光システム、蛍光性太陽受光器、蛍光活性化ディスプレイ、素材試験用のプラスチック製造における光誘導重合のための冷光源において、光伝導体において、写真方法において、ディスプレイにおいて、照明又は画像変換システムにおいて、染料又は蛍光染料として染料をそのまま又は他の半導体と共に含む集積半導体回路の一部として、化学発光システムにおいて、発光免疫アッセイ又は他の発光検出法において、ハイライトインキとして、色素レーザーにおける光学貯蔵媒体として、及びレオロジー改善剤としての用途。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、一般式 (I) :

【0002】

【化 10】



【0003】 [式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、同一又は異なり、それぞれ、水素、又はこれらの基の 1～9 個は、非置換若しくは置換炭素環式芳香族基、非置換若しくは置換複素環式芳香族基、ハロゲン、非置換若しくは置換の、C₁～C₁₈アルキル、-OR¹⁰、-CN、-NR¹¹R¹²、-COR¹³、-NR¹⁴COR¹³、-NR¹⁰COOR¹³、-NR¹⁰CONR¹¹R¹²、-NH₂SO₂R¹³、-SO₂R¹³、-SOR¹³、-SO₂OR¹³、-CONR¹¹R¹²、-SO₂NR¹¹R¹²、-N=N¹⁵、-OCOR¹³及び-OCONHR¹³ (ここで、R¹³は、C₁～C₁₈アルキル、C₆～C₁₀アリール、又は非置換若しくはハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシ置換ベンジルであるか、又は 5～7 員環の複素環基であり、R¹¹及びR¹²は、それぞれ、互いに独立して、水素；非置換若しくはシアノ若しくはヒドロキシ基置換 C₁～C₁₈アルキル；C₃～C₂₄-シクロアルキル；C₆～C₁₀アリール若しくは 5～7 員環のヘテロアリールであるか；又は R¹¹と R¹²は、一緒に、又は、場合により、他の基：R²～R⁹の少なくとも一つと共に、5 若しくは 6 員

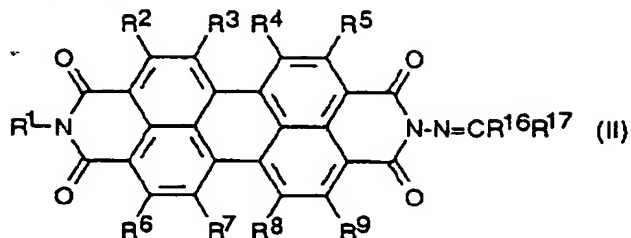
環の炭素環又は複素環を形成し、 R^{10} は、水素、 C_1-C_{18} アルキル、 C_3-C_{24} -シクロアルキル、 C_6-C_{10} アリール又は5-7員環のヘテロアリールであり、 R^{14} は、水素；非置換若しくはシアノ、ヒドロキシ若しくは C_1-C_4 アルコキシカルボニル置換 C_1-C_{18} アルキル； C_3-C_{24} -シクロアルキル； C_1-C_4 アルキルアリール；非置換若しくはハロゲン、 C_1-C_4 アルキル若しくは C_1-C_4 アルコキシ置換 C_6-C_{10} アリールであるか；又は5-7員環の複素環であり、そして R^{15} は、カップリング成分の基であるか、又は、非置換若しくはハロゲン、 C_1-C_4 アルキル若しくは C_1-C_4 アルコキシ置換 C_6-C_{10} アリールである）よりなる群から選ばれる基であり、2個の隣接する基は一緒になって炭素環又は複素環を形成してもよいが、但し R^1 は $-NH_2$ ではない] のペリレンヒドラジドイミドに関する。

する。

【0004】この発明は、また、一般式 (II) :

【0005】

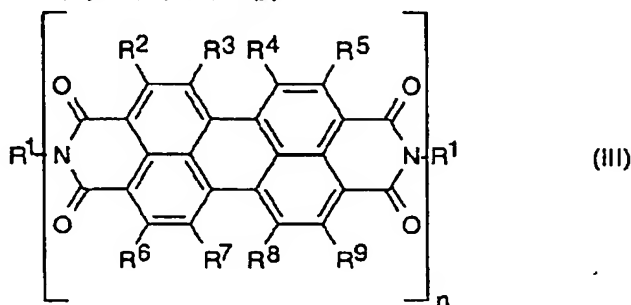
【化11】



【0006】のペリレンヒドラゾン、式 (III) :

【0007】

【化12】



【0008】のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド、及び化合物 I、II 及び III の製造方法、並びにそれらの着色料としての用途に関する。

【0009】アルデヒド及びケトンの誘導体化、例えばオキシム、セミカルバゾン又はフェニルヒドラゾンの形成には、多くの確立した方法が使用され、これらの誘導体の融点は独特な特徴を有している。試薬として2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンの使用は、第一に、アルデヒド及びケトンのジニトロフェニルヒドラゾンが、特徴的な融点を有し、極めて結晶性がよく、したがって精製が容易であるのみならず、典型的な固有の色調を有する以外に、置換基の作用によって変化する理由から、顕著な利点がある（参照：Organikum, 5th edition, VEB Berlin 1965）。固有の色調は、 R_f 値によって、薄層クロマトグラフィによる誘導体の簡単な同定に用いられ、

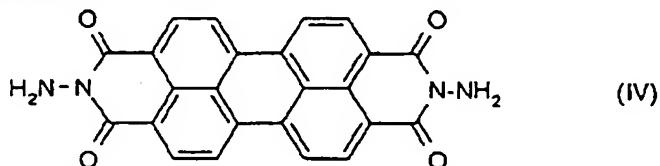
構造の補助的な確認手段となる。物質の色調は、少量での検出を可能にするが、検出感度における一層の向上は、複雑な混合物の検討で特に望ましい。

【0010】ペリレン染料、特にペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドは、溶液中で高い量子収率（通常、ほぼ100%）で蛍光を発し、耐光性が優れ、100, 000に近い高いモル吸光係数を有し、そのために、染料の蛍光による検出は非常に鋭敏である。

【0011】遊離のアミノ基を有するペリレン染料についての研究は、ほとんど行われていなかった。一般式 (IV) :

【0012】

【化13】



【0013】の既知の染料（RN 49546-23-8）（参照：Organikum, 5th edition, VEB Berlin 1965及び H. Langhals in Heterocycles 40 (1995) 477）は、きわめて難溶性であり、顔料の特性を備えているので、問題にしている目的には全く適していない。

【0014】着色剤の溶解性のような性質は、一般に、窒素原子上の置換基によって制御されるが、これによって、例えばUV/可視スペクトルによって検出されるスペクトルの性質は、通例、ほとんど影響を受けない。これが、問題にしているイミド窒素原子の最高被占分子軌

道 (HOMO) 及び最低被占分子軌道 (LUMO) における軌道節に起因することは、Heterocycles 40 (1995) 477で論じられている。長波の極大吸収は、85, 000~95, 000の範囲で一般にモル吸光係数を有する526 μm に見られる。

【0015】各種のペリレンビスイミド類のUV/可視スペクトルの類似性は、一般に、多くの用途、例えば分析法でのトレーサー実験において極めて望ましいが、他方、スペクトルが特殊な必要条件に適応できないのは望ましくない。

【0016】EP-A-711,812は、ペリレン単位が炭素環式又は複素環式芳香族基によって結合されている二、三及び四-発色団のペリレン染料類を記載している。

【0017】それ故に、本発明の基礎をなす問題は、上記の不利を持たないペリレン誘導体を製造することである。特に、試薬としてカルボニル化合物の検出に適し、易溶性で入手の容易なアミノ誘導体を提供することである。加えて、既知のペリレン誘導体のスペクトル性質と明らかに異なるスペクトルを有する、ペリレン誘導体を利用可能にすることである。更に、いくつかのペリレン塩基単位を、適切なイミド窒素原子を経て直接にカップリングさせて、UV/可視スペクトルを改質することを可能にすることである。

【0018】かくして、この発明のペリレンヒドラジドイミドIを発見した。

【0019】ペリレンヒドラゾンII、ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIII、及び、それらの製造法、並びに、とりわけ、着色剤としてのそれらの用途も見出された。

【0020】非置換若しくは置換炭素環式芳香族基としては、好適に、一つの環当たり5~7個の炭素原子を有する、一~四環式、特に単環又は二環式基、例えばフェニル、ジフェニル又はナフチルから選ばれることができる。

【0021】非置換若しくは置換複素環式芳香族基としては、好適に、5~7個の環原子を有する一~三環式基から選ばれることができる。基が少なくとも一つ又は一つ以上の複素環よりなる場合、少なくとも一つの融合したベンゼン環を含んでもよい。例としては、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、イソキノリル、クマリニル、ベンゾフラニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾキサゾリル、ジベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、インダゾリル、ベンゾチアゾリル、ピリダジニル、シノリル、キナゾリル、キノキサリル、フタラジニル、フタラジンジオニル、フタルイミジル、クロモニル、ナフトラクタミル、ベンゾピリドニル、 α -スルホベンズイミジル、マレイミジル、ナフ

チリジニル、ベンズイミダゾロニル、ベンゾキサゾロニル、ベンゾチアゾロニル、ベンゾチアゾリニル、キナゾロニル、ピリミジル、キノキサロニル、フタラゾニル、ジオキサピリミジニル、ピリドニル、イソキノロニル、イソチアゾリル、ベンズイソキサゾリル、ベンズイソチアゾリル、インダゾロニル、アクリジニル、アクリドニル、キナゾリンジオニル、ベンゾキサジンジオニル、ベンゾキサジノニル及びフタルイミジルが挙げられる。

【0022】好ましい実施態様において、炭素環式及び/又は複素環式芳香族基は、通常の置換基、特に、化合物を水溶性に変えない置換基によってモノ-又はポリ-置換される。置換基を以下に例示する：

【0023】・ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素又は沃素、好適には塩素；

【0024】・シアノ基-CN；

【0025】・非置換又は置換されたC₁-C₁₈アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC₁-C₁₂アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、特にC₁-C₈アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、3-ペンチル、4-ヘプチル、3-ヘキシル又は3-ヘプチル、より特にC₁-C₄アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル；該アルキル基は、一般に親水性を増加しない以下の基：フッ素、シアノ、-OCOR¹³、-OR¹¹、-OCOOR¹³、-CON(R¹¹)(R¹²)又は-OCONHR¹³（ここで、R¹³は、C₁-C₁8アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシ

ル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC₁-C₁₂アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル；C₆-C₁₀アリール、例えば、フェニル、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル又はナフチル、好適にはフェニル又はナフチル；又は非置換若しくは塩素若しくはフッ素、好適にはフッ素のようなハロゲン、C₁-C₄アルキル若しくは-O-C₁-C₄アルキルによって置換されたベンジル；又は5-~7-員環の複素環基、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、イソキノリル又はクマリニルであり、そしてR¹¹及びR¹²は、水素、上記のような、非置換若しくはシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されたC₁-C₁₈アルキル、好適にはC₁-C₁₂アルキル、特にC₁-C₈アルキル、より特に、上記のようなC₁-C₄アルキル、C₃~C₂₄-シクロアルキル、好適にはC₅-, C₆-, C₁₂-, C₁₅-, C₁₆-, C₂₀-又はC₂₄-シクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、好適には、上記の炭素環式及び複素環式芳香族基から誘導されるアリール又はヘテロアリール、特に、非置換若しくはハロゲン、C₁-C₄アルキル若しくはC₁-C₄アルコキシによって置換されたフェニル、又はR¹¹及びR¹²は一緒に、又は、場合により、他の基：R²~R⁹の少なくとも一つと共に、5-又は6-員環又は複素環、例えば、ピリジン、ピロール、フラン又はピラン環を形成し；好ましい基：OR¹¹は、ヒドロキシ、-O-メチル、-O-エチル、-O-イソプロピル、-O-イソブチル、-O-フェニル及び-O-2,5-ジ-tert-ブチルフェニル；そして好ましい基：CON(R¹¹)(R¹²)は、-CONH₂、-CONMe₂、-CONEt₂、-CON(isoPr)₂、-CON(isoBu)₂、-COPh₂及び-CON(2,5-ジ-tert-ブチルフェニル)₂である)により置換されていることができる。

【0026】もう一つの好ましい実施態様において、モノ-又はジ-アルキル化アミノ基、ナフチルなどのようなアリール基、特に、非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは-O-アルキルによって置換されたフェニル、又は複素環式芳香族基、例えば、2-チエニル、2-ベンゾキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンズイミダゾリル、6-ベンズイミダゾロニル、2-, 3-若しくは4-ピリジニル、2-, 4-若しくは6-キノリル又は1-, 3-, 4-, 6-若しくは8-イソキノリル基は、アルキル基の置換基として用いられる。

【0027】上記の置換基自体がアルキルを含む場合、

そのアルキルは、分岐状又は非分岐、好適には1~18個、特に1~12個、より特に1~8個、非常に特に1~4個の炭素原子を含む。非置換アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル及び3-ウンデシルが挙げられる。置換されたアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル及びベンジルが挙げられる。

【0028】-OR¹⁰、ここで、R¹⁰は、水素、R¹³で定義したものと同義であり、それ故に上記の好ましい変換形を含むC₁-C₁₈アルキル、C₃~C₂₄-シクロアルキル、好適には、C₅-, C₆-, C₁₂-, C₁₅-, C₁₆-, C₂₀-又はC₂₄-シクロアルキル、C₆-C₁₀アリール、例えば、ナフチル又はフェニル、好適には非置換フェニル若しくはハロゲン、C₁-C₄アルキル若しくはC₁-C₄アルコキシで置換されたフェニル、又は5-~7-員環のヘテロアリールである。R¹⁰の好ましい基の例としては：メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、o-, m-及びp-クロロフェニル、o-, m-及びp-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロペンタデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル及びピラニルメチルが挙げられ；好ましい-O-R¹⁰は、ヒドロキシ、メトキシ、-O-エチル、-O-イソプロピル、-O-イソブチル、-O-フェニル及び-O-2,5-ジ-tert-ブチルフェニルである；

【0029】-NR¹¹R¹²、ここで、R¹¹及びR¹²は、上記と同義である。好ましい基の例としては：アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、イソプロピルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ、2-ヒドロキシプロピルアミノ、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ、シクロペンチ

ルアミノ、シクロヘキシルアミノ、シクロドデシルアミノ、シクロペンタデシルアミノ、シクロヘキサデシルアミノ、シクロエイコサニルアミノ、シクロテトラコサニルアミノ、フェニルアミノ、N-メチルフェニルアミノ、ベンジルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジル及びモルホリルが挙げられる；

【0030】・-COR¹³、ここで、R¹³は上記と同義である。好ましい基R¹³の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、o-, m-及びp-クロロフェニル、o-, m-及びp-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロペンタデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル、ピラニルメチル及びフルフリルが挙げられる；

【0031】・-NR¹⁴COR¹³、ここで、R¹³は上記と同義であり、R¹⁴は水素；非置換若しくはシアノ、ヒドロキシ若しくはC₁-C₄アルコキシカルボニル基によって置換されたC₁-C₁₈アルキル；C₃-C₂₄-シクロアルキル；C₁-C₄アルキルアリール；非置換若しくはハロゲン、C₁-C₄アルキル若しくはC₁-C₄アルコキシ基で置換されたC₆-C₁₀アリール；又は5-~7-員環の複素環、そしてアルキル、アルコキシ、アリールなどのような個々の基は、これらの基に上記で与えられた意義を有し、それ故に与えられた好適な意義の範囲を含んでいる。以下の基が、例として挙げられる：アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、ベンゾイルアミノ、p-クロロベンゾイルアミノ、p-メチルベンゾイルアミノ、N-メチルアセトアミノ、N-メチルベンゾイルアミノ、N-スクシンイミド、N-フタルイミド及びN-(4-アミノ)フタルイミド；

【0032】・-NR¹⁰COOR¹³、ここで、R¹³及びR¹⁰は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：-NHCOOCH₃、-NHCOOC₂H₅及び-NHCOOC₆H₅；

【0033】・-NR¹⁰CONR¹¹R¹²、ここで、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド及びN, N'-2', 4'-ジメチルフェニルウレイド；

【0034】・-NH₂SO₂R¹³、ここで、R¹³は上記

と同義である。以下の基は、例として挙げられる：メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、p-トリルスルホニルアミノ及び2-ナフチルスルホニルアミノ；

【0035】・-SO₂R¹³、ここで、R¹³は上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル及び2-ナフチルスルホニル；

【0036】・-SOR¹³、ここで、R¹³は上記と同義である。フェニルスルホキシジル基が例として挙げられる。

【0037】・-SO₂OR¹³、ここで、R¹³は上記と同義である。基：R¹³の例としては：メチル、エチル、フェニル、o-, m-及びp-クロロフェニル、o-, m-及びp-メチルフェニル及び1-及び2-ナフチルが挙げられる；

【0038】・-CONR¹¹R¹²、ここで、R¹¹及びR¹²は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-フェニルカルバモイル、N-1-ナフチルカルバモイル及びN-ピペリジルカルバモイル；

【0039】・-SO₂NR¹¹R¹²、ここで、R¹¹及びR¹²は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：スルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル、N-メチル-N-フェニルスルファモイル及びN-モルホリルスルファモイル；

【0040】・-N=NR¹⁵、ここで、R¹⁵は、カップリング成分の基、又は非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは-O-アルキルによって置換されたフェニルであり、ハロゲン及びアルキルは、上記と同義である。R¹⁵の定義におけるアルキルは、上記の好適な炭素原子数を有する。R¹⁵の例としては：アセトアセトアリーリド、ピラゾリル、ピリドニル、o-及びp-ヒドロキシフェニル、o-ヒドロキシナフチル、p-アミノフェニル及びp-N, N-ジメチルアミノフェニル基が挙げられる；

【0041】・-OCOR¹³、ここで、R¹³は上記と同義である。基：R¹³の例としては：メチル、エチル、フェニル及びo-, m-及びp-クロロフェニルが挙げられる；

【0042】・-OCONHR¹³、ここで、R¹³は上記と同義である。基：R¹³の例としては：メチル、エチル、フェニル、及びo-, m-及びp-クロロフェニルが挙げられる；

【0043】ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素又は沃素、好適にはフッ素又は塩素が用いられる。

【0044】・非置換若しくは置換されたC₁-C₁₈ア

ルキルとしては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC₁-C₁₂アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、特にC₁-C₈アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、3-ペンチル、4-ヘプチル、3-ヘキシル又は3-ヘプチル、より特にC₁-C₄アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルが用いられる；該アルキル基は、一般に、親水性を増加しない以下の基：例えば、フッ素、ヒドロキシ、シアノ、-OCOR¹³、-OR¹¹、-OCOOR¹³、-CON(R¹¹)(R¹²)又は-OCONHR¹³（ここで、R¹³は、C₁-C₁₈アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC₁-C₁₂アルキル、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル；C₆-C₁₀アリール、例えば、フェニル又はナフチル、好適にはナフチル；又は非置換若しくはハロゲン、例えば、塩素若しくはフッ素、好適にはフッ素、C₁-C₄アルキル若しくは-O-C₁-C₄アルキルによって置換されたベンジル；又は5-~7-員環の複素環基、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、イ

ソキノリル又はクマリニルであり、そしてR¹¹及びR¹²は、水素、上記のような、非置換若しくはシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されたC₁-C₁₈アルキル、好適にはC₁-C₁₂アルキル、特にC₁-C₈アルキル、より特に、上記のようなC₁-C₄アルキル、C₃~C₂₄-シクロアルキル、好適にはC₅-, C₆-, C₁₂-, C₁₅-, C₁₆-, C₂₀-又はC₂₄-シクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、好適には、上記の炭素環式及び複素環式芳香族基から誘導されるアリール又はヘテロアリール、特に、非置換若しくはハロゲン、C₁-C₄アルキル若しくはC₁-C₄アルコキシによって置換されたフェニル、又はR¹¹とR¹²は、一緒に、又は、場合により、他の基：R²~R⁹の少なくとも一つと共に、5-又は6-員環又は複素環、例えば、ピリジン、ピロール、フラン又はピラン環を形成する）によって置換され得る。

【0045】もう一つの好ましい実施態様において、アルキル基の置換基として、モノ-若しくはジ-アルキル化アミノ基、ナフチルのような、又は特に、非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは-O-アルキルによって置換されたフェニルのようなアリール基、又は2-チエニル、2-ベンゾキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンズイミダゾリル、6-ベンズイミダゾロニル、2-, 3-若しくは4-ピリジニル、2-, 4-若しくは6-キノリル又は1-, 3-, 4-, 6-若しくは8-イソキノリル基のような複素環式芳香族基が用いられる。

【0046】上記の置換基自体がアルキルを含む場合、そのアルキルは、分岐状又は非分岐、好適には1~18個、特に1~12個、より特に1~8個、非常に特に1~4個の炭素原子を含む。非置換のアルキル基の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル及び3-ウンデシルが挙げられる。置換されたアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル及びベンジルが挙げられる。

【0047】基：OR¹⁰において、R¹⁰は：水素、又はR¹²で定義したものと同義であり、それ故に上記の好ましい変形を含むC₁-C₁₈アルキルが用いられる。R¹⁰の好ましい基の例としては：メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル

ル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、*o*-、*m*-及び*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-及び*p*-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロペンタデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル並びにピラニルメチルが挙げられる。好ましい基：OR¹⁰の例は、ヒドロキシ、メトキシ、-O-エチル、-O-イソプロピル、-O-イソブチル、-O-フェニル及び-O-2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルである；

【0048】-NR¹¹R¹²において、R¹¹及びR¹²は、上記で定義した基が用いられる。好ましい基：NR¹¹R¹²の例としては：アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、イソプロピルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ、2-ヒドロキシプロピルアミノ、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ、シクロペンチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、シクロドデシルアミノ、シクロペンタデシルアミノ、シクロヘキサデシルアミノ、シクロエイコサニルアミノ、シクロテトラコサニルアミノ、フェニルアミノ、N-メチルフェニルアミノ、ベンジルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジル及びモルホリルが挙げられ、特別な好適性は、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-*n*-プロピルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ、ジ-*n*-ペンチルアミノ、ジ-*n*-ヘキシルアミノ、ジ-*n*-ヘプチルアミノ、ジ-*n*-オクチルアミノ及びジ-*n*-ドデシルアミノに与えられる。

【0049】R¹¹とR¹²は、一緒に、又は、場合により、それぞれの場合に、基：R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹からの他の基の少なくとも一つと共に、一つ以上の5-又は6-員環の、飽和又は不飽和の炭素環又は複素環、例えばピリジン、ピロール、ピペリジン、キノリン又はベンゾキノリジン誘導体を形成することができる。

【0050】-COR¹³基としては、R¹³が上記と同義である基が用いられる。好ましい基：R¹³の例として以下の基：メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチ

ル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、*o*-、*m*-及び*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-及び*p*-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロペンタデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル、ピラニルメチル並びにフルフリルが挙げられる。

【0051】-NR¹⁴COR¹³基としては、R¹³は、上記と同義であり、R¹⁴は、水素、非置換若しくはシアノ基、ヒドロキシ基若しくはC₁-C₄アルコキシカルボニル基によって置換されたC₁-C₁₈アルキル、C₃~C₂₄-シクロアルキル、C₁-C₄アルキルアリール、非置換若しくはハロゲン、C₁-C₄アルキル基若しくはC₁-C₄アルコキシ基で置換されたC₆-C₁₀アリール、又は5~7-員環の複素環、そしてアルキル、アルコキシ、アリールなどのような個々の基は、これらの基に上記で与えられた意義を有し、それ故に与えられた好適な意義の範囲を含んでおり、例えば、*o*-、*m*-若しくは*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-若しくは*p*-メチルフェニル、1-若しくは2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロペンタデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル、ピラニルメチル、ベンジル又はフルフリルである基が用いられる。以下の基は、例として挙げられる：アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、ベンゾイルアミノ、*p*-クロロベンゾイルアミノ、*p*-メチルベンゾイルアミノ、N-メチルアセトアミノ、N-メチルベンゾイルアミノ、N-スクシンイミド、N-フタルイミド及びN-(4-アミノ)フタルイミド。

【0052】-NR¹⁰COOR¹³基としては、R¹³及びR¹⁰が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：-NHCOOC₃H₇、-NHCOOC₂H₅及び-NHCOOC₆H₅。

【0053】-NR¹⁰CONR¹¹R¹²基としては、R¹¹、R¹²及びR¹⁰が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド及びN, N'-2', 4'-ジメチルフェニルウレイド。

【0054】-NHSO₂R¹³基としては、R¹³が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、*p*-トリルスルホニルアミノ及び2-ナフチルスルホニルアミノ。

【0055】-SO₂R¹³基としては、R¹³が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル及び2-ナフチルスルホニル。

【0056】-SOR¹³基としては、R¹³が上記で定義された意義を有する基が用いられる。フェニルスルホキシジル基が例として挙げられる。

【0057】-CONR¹¹R¹²基としては、R¹¹及びR¹²が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-フェニルカルバモイル、N-1-ナフチルカルバモイル及びN-ピペリジルカルバモイル。

【0058】-SO₂NR¹¹R¹²基としては、R¹¹及びR¹²が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：スルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル、N-メチル-N-フェニルスルファモイル及びN-モルホリルスルファモイル。

【0059】-N=NR¹⁵基としては、R¹⁵がカップリング成分の基、又は、非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは- O -アルキルによって置換されたフェニル基であり、ハロゲン及びアルキルは、上記で定義された意義を有する基が用いられる。R¹⁵の定義におけるアルキルは、上記の好適な炭素原子数を有する。R¹⁵の例としては：アセトアセトアリール、ピラゾリル、ピリドニル、 o -及び p -ヒドロキシフェニル、 o -ヒドロキシナフチル、 p -アミノフェニル及び p -N、N-ジメチルアミノフェニル基が挙げられる。

【0060】-OCOR¹³基としては、R¹³が上記で定義された意義を有する基が用いられる。基R¹³の例としては：メチル、エチル、フェニル並びに o -、 m -及び p -クロロフェニルが挙げられる。

【0061】-OCONHR¹³基としては、R¹³が上記で定義された意義を有する基が用いられる。基：R¹³の例としては：メチル、エチル、フェニル並びに o -、 m -及び p -クロロフェニルが挙げられる。

【0062】特に好ましいペリレンヒドラジドイミド I は、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹が水素であり、R¹が第二級アルキル基、例えば1-（C₁-C₉アルキル）-C₂-C₁₀アルキル、特に、R¹基が「末端が二股に割れた構造」、例えば、1-メチルエチル、1-エチル-n-プロイル、1-n-プロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル、1-n-ノニル-1-n-デシル、又は芳香族基、特にフェニル基、より特にC₁-C₆アルキル-置換のフェニル、例えば2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル若しくは2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルを有するペリレンヒドラジドイミドである。

【0063】特に、R¹=1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル

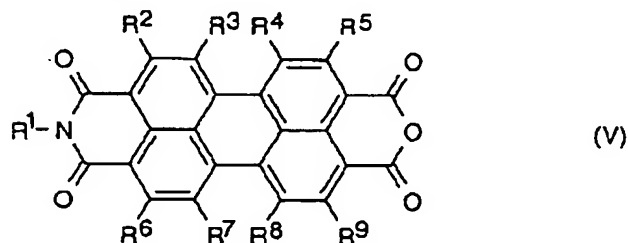
ル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル、1-n-ノニル-1-n-デシル又は2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルの化合物は、優れた溶解性が抜群であり、その溶解性は、第二級アルキル基の鎖の長さが増加するにつれて増加するが、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基を有する化合物は、アルキル化合物よりも明瞭に溶解性が劣っている。第二級アルキル化合物の融点は、鎖の長さが増加するにつれて低下する。モル吸光係数は、約80, 000の領域にあり；特に、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル誘導体は、84, 500のモル吸光係数を有する。

【0064】特徴的に、本発明のペリレン誘導体 I は、溶液中で如何なる蛍光も示さない。いくつかのテストでこれまでに観察された極めて弱い強度の蛍光は、多分、極めて僅かな痕跡量の副生成物に帰因するものであり、その含量は、通常の他の方法では相当に検出限界以下である。これは、光励起後、電子が遊離のアミノ基からペリレン発色団に移行し、蛍光の消光を生じる事実に帰因するものであろう。この問題への手がかりは、電子移動がプロトン化又はアシル化によって妨げられるので、それらによって、強い蛍光が誘導される事実であらう。

【0065】本発明のペリレンヒドラジドイミド I は、一般式 (V)：

【0066】

【化14】



【0067】のペリレン無水物イミドを、ヒドラジン又はヒドラジンを生成する化合物、例えばヒドラジン水和物、又はヒドラジン硫酸塩、ヒドラジンモノ-若しくはジ-塩酸塩若しくはヒドラジンリン酸塩のようなヒドラジン付加体、好適にはヒドラジン水和物と反応させて好適に得られる。

【0068】好適に、反応は、80~200℃、特に100~130℃の範囲の反応温度で行われる。これまでになされた観察は、反応の成功が、選ばれる圧力範囲には無関係であることを示している。簡単のために、反応は、10kPa に下げた低圧又は10MPa 以下の圧も選ばれるけれども、一般に、大気圧で行われる。選ばれる反応温度により異なるが、反応時間は、好適には、30分間~1時間の範囲で選ばれる。更に、反応は、好適には、塩基性の有機溶媒、好適には窒素を含む複素環、例えばイミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレングリコール又はジエチレングリコールのようなグリコールの存在下に行われ

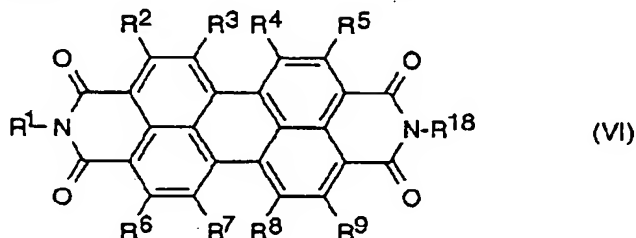
る。

【0069】好ましい実施態様において、反応は、保護ガス雰囲気下に行われる。適切な保護ガスとしては、例えば窒素、及びヘリウム又はアルゴンのような希ガスが挙げられる。

【0070】ヒドラジン又はヒドラジンを生成する化合物は、通常、過剰、ペリレン無水物イミドVに基づいて、好適には2～10倍の過剰、特に2～3倍の過剰で用いられる。

【0071】ペリレン無水物イミドVは、既知であるか、又は既知の方法によって、例えば適切な二無水物から製造される。いくつかの化合物は、例えば、Chem. Ber. 124(1991)529に報告されている。

【0072】反応を、亜鉛化合物、特に水溶性の亜鉛塩、例えば酢酸亜鉛又は塩化亜鉛の存在下に行うことは一層好都合である。亜鉛化合物に対するペリレンヒドラジドイミドのモル比は、一般に、10:1～1:1の範囲で選ばれ、好適には2:1である。



【0077】(式中、R¹⁸は、R¹と同義を有するが、R¹及びR¹⁸は、同時に同じ置換を有することは必ずしも必要としない)のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドがヒドラジン分解を受ける、ペリレン誘導体Iのもう一つの製法にも関する。

【0078】式(VI)のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドは既知であるか又は、既知の方法によって、例えば、相当する二無水物又はペリレン無水物イミドから製造される。

【0079】好ましいビスイミドVIは、R¹が既に定義された脂肪族基、特に第二級アルキル基、例えば1-(C₁-C₉アルキル)-C₂-C₁₀アルキル；好適には

【0073】本発明のペリレン誘導体Iは、常法、例えばクロマトグラフィ又は抽出再結晶によって精製されて単離される。一般に、ペリレン誘導体Iは、特に、ペリレン誘導体Iが、通常、蛍光性の二次的生成物類を含まないので、次の反応に直接使用される。

【0074】分析的に純粋な標品を製するには、ペリレン誘導体Iは、更に、シクロヘキサンのような溶媒から抽出再結晶される。しかしながら、このような方法は、少量の蛍光性分解物を生じる可能性がある。このような分解物は、一般に、元素分析及び吸光係数の測定に全く有意でないけれども、ペリレン誘導体Iがカルボニル試薬として用いられる場合、場合によっては、分解物の顕著な蛍光の理由で面倒なことがある。それ故に、ペリレン誘導体Iをクロマトグラフィだけで精製するのが好ましい。

【0075】本発明は、一般式(VI)：

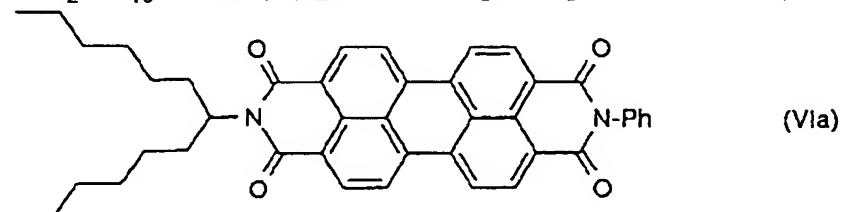
【0076】

【化15】

R¹は、1-メチルエチル、1-エチル-n-プロピル、1-n-プロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル及び1-n-ノニル-1-n-デシルのような基によって表される「末端が二股に割れた構造」を有し、そして、R¹⁸は芳香族基、好適には、R¹に既に定義された炭素環式芳香族基であるビスイミドである。R¹⁸は、特にC₆-C₁₀アリール、例えばフェニル又はナフチル、より特にフェニルである。式(VIa)：

【0080】

【化16】



【0081】の化合物が例として挙げられる。

【0082】ヒドラジン分解において、好適には、芳香族基は、-NH₂基によって置換される。

【0083】反応は、化学量論的に行われる。一般に、過剰のヒドラジン又は既に記載したヒドラジンを生成する化合物、好適にはヒドラジン水和物を用いて行われ、ヒドラジンに対する化合物VIのモル比は、好適に、1:

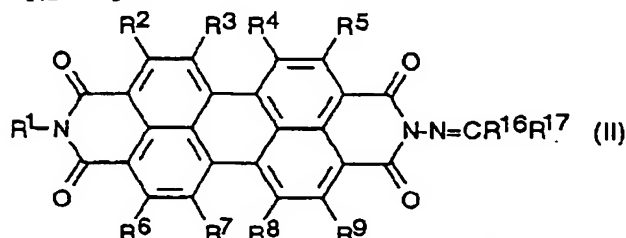
10～1:100である。反応温度は、一般に、50～100℃の範囲で選ばれ、選ばれる反応圧は、好都合には大気圧である。好ましい実施態様において、ヒドラジン分解は、高沸点アミンのような溶媒、例えばキノリン又はイミダゾール、又は第三級アルコール、好適にはtert-ブチルアルコール中で行われる。反応時間は、一般に4～20時間である。後処理は、通常、反応混合物を

過剰の水で 1~4 時間処理することによって行われる。所望により、得られた生成物は、例えば濾過によって溶媒が除去され、水洗され、例えば 90~140℃の範囲の温度で乾燥され、更にクロマトグラフィによって精製される。

【0084】本発明は、一般式 (II) :

【0085】

【化 17】



【0086】(式中、基: R1~R9は、上記と同義であり、R16及びR17は、同一又は異なり、基: R2~R9に与えられた意義を有する) の蛍光性ペリレンヒドラゾンにも関する。

【0087】好ましいペリレンヒドラゾン (II) は、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8及びR9が水素であり、R1が、第二級アルキル基、例えば 1-(C1-C9アルキル)-C2-C10アルキル、特に、R1基は「末端が二股に割れた構造」、例えば、1-メチルエチル、1-エチル-n-プロピル、1-n-プロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル、1-n-ノニル-1-n-デシル、又は芳香族基、特にフェニル基、より特にC1-C6アルキル-置換のフェニル、例えば 2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル又は 2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルを有し、そしてR16及びR17は、同一又は異なり、非置換又は置換されたC1-C18アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適には、C1-C12アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、特に、C1-C8アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチ

ル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、3-ペンチル、4-ヘプチル、3-ヘキシル又は3-ヘプチル、又はクロロメチル; C2-C8アルケニル、例えば、エテニル、n-プロペニル、イソプロペニル、n-ブター-1-エニル、2-メチルプロパー-1-エニル、n-ペンター-1-エニル、n-ヘキサ-1-エニル、n-ヘプター-1-エニル又は1-オクター-1-エニル、好適には、2-メチルプロパー-1-エニル; 非置換若しくはC1-C4アルコキシ置換のC6-C10アリアル、例えば、フェニル、ナフチル、4-メトキシフェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フラン-2-イル又はテトラヒドロフラン-2-イル; R16及びR17は、特に、それらに結合している炭素原子と一緒に、5-又は6-員環、例えば、シクロペンチル又はシクロヘキシル環を形成し; R16は、より特に、フェニル、4-メトキシ、フラン-2-イル、クロロメチル、メチル、n-ブチル、n-ヘキシル又は2-メチルプロパー-1-エニル、そしてR17は、水素、メチル又はエトキシであるペリレンヒドラジドイミドである。

【0088】本発明のペリレンヒドラゾンIIは、ペリレンイミドIをカルボニル化合物: R16R17COと反応させて好適に得られる。

【0089】適切なカルボニル化合物は、原則的に、ペリレンヒドラジドイミドIのNNH2基とシッフ塩基を形成し得るいずれかの化合物、好適には、シクロヘキサノンのような脂肪族ケトン、メシチルオキシドのようなα, β-不飽和ケトン、アルデヒド、特に芳香族アルデヒド、例えば、アセトアルデヒド、n-ペンタナール又はn-オクタナール、又はエチルクロロホルメート若しくはメチルクロロホルメートのようなエステル、より特に、R16及びR17は上記で定義した基を含むカルボニル化合物である。

【0090】カルボニル化合物に対するペリレンヒドラジドのモル比は、一般に、10:1~0.1:1の範囲で選ばれる。

【0091】反応は、一般に、20~150℃、特に40~100℃、より特に50~75℃の範囲の温度で行われる。特に好ましい実施態様において、反応は55~65℃、特に大気圧で沸騰するクロロホルム中(約60℃)で行われる。

【0092】適切な場合には、反応は、反応に悪影響を及ぼさない通常の不活性溶媒、例えば塩素化炭化水素、例えばクロロホルム若しくは1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン又はテトラヒドロフラン中で行われる。用いる溶媒の量は、一般に重要ではない。

【0093】反応の時間は、一般に、主として選ばれる反応温度に異なるが、好適には5~60分間の範囲である。

【0094】好適には、生成物は、クロマトグラフィによって精製され、単離される。

【0095】ペリレンヒドラジドIIのUV/可視スペクトルは、一般に、既知のペリレン染料のそれに非常に類似している。これまでになされた観測による吸収及び蛍光帯は、通常の波長範囲であり、吸光係数は、一般に、87,000~92,000である。

【0096】本発明のもう一つの実施態様において、UV/可視スペクトルの類似性は、誘導体化に関係なく、如何なるカルボニル化合物に対しても、原則として同じスペクトル範囲での測定が可能なので分析の目的に用いられる。

【0097】それ故に、本発明のもう一つの実施態様は、カルボニル化合物をヒドラジドと反応させることによるカルボニル化合物の同定法に関し、この方法は、本発明のペリレンヒドラジドイミドIを、カルボニル化合物： $R^{16}R^{17}CO$ と反応させ、得られたペリレンヒドラゾンIIを、分光學、好適には蛍光分光學、又はクロマトグラフィで分析することである。

【0098】本発明は、カルボニル化合物を同定する試薬としてのペリレンヒドラジドイミドIの用途にも関する。

【0099】特に好ましい実施態様において、特に純粋なペリレンヒドラジドイミドIは、同定法に用いられる。更に、吸光係数が正確に測定され、各種の濃度を用いて相当する検量線が確認される場合には、特に好都合である。例えば、純粋な形態でのペリレンヒドラゾンIIを製造する最善の結果は、カルボニル化合物をそのままで反応させ、過剰なカルボニル化合物を蒸留によって除去することによって達成される。脂肪族ケトン、例えばシクロヘキサノン、アルデヒド、 α 、 β -不飽和ケトン、例えばメシチルオキシド、及び芳香族アルデヒド、例えばベンズアルデヒド及びアニスアルデヒドの誘導体化は、一般に、この方法で達成される。

【0100】通常、僅か数分後に、アルデヒド及びケトンの陽性の検出法として蛍光が観測され、特に、視覚によるブランク標品との比較によって、好都合には市販のUV蛍光ランプ（水銀蒸気ランプの365nm線）を使用して、蛍光は特に十分に検出される。反応は、一般に、例えば1時間に反応時間を延長することによって完了される。

【0101】蛍光は、一般に、プロトン化によって誘導されるので、プロトンを実際に検出することを望まない限り、全ての試薬は、好適には酸を含むべきでない。それ故に、本発明の別の実施態様は、プロトン性の酸の検出法に関し、ペリレンヒドラジドIはプロトン性の酸と接触され、反応生成物は、蛍光分光學又はクロマトグラフィによって分析される。好ましいプロトン性の酸は、鉱酸、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、及びスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸及びトルエ

ンスルホン酸、そしてまた、脂肪族、芳香族又はポリ塩基性カルボン酸、例えば酢酸、トリフルオロ酢酸、安息香酸及びクエン酸である。

【0102】一般に、アシル化剤は、本発明のペリレンヒドラジドイミドIと、同様に反応することが可能なので、用いる基質には、酸塩化物又は無水物のようなアシル化剤を含まないことが、カルボニル化合物及びプロトン性の酸の検出には好都合である。したがって、本発明のもう一つの実施態様は、アシル化剤の検出法に関し、ペリレンヒドラジドイミドIをアシル化剤と接触させ、反応生成物はクロマトグラフィ又は蛍光分光學によって分析される。

【0103】カルボニル化合物の検出に関する好ましい実施態様において、存在するいずれかのアシル化剤は、それ自体が公知の方法で加水分解され、アルデヒド又はケトンとの混合物であるカルボニル化合物は定性的に同定される。

【0104】カルボン酸エステルは、アルデヒド及びケトンよりもペリレンヒドラジドイミドIとの反応が遅いので、カルボン酸エステルはカルボニル化合物の定性的な同定を妨げない。

【0105】本発明の検出法で形成されるペリレンヒドラゾンIIは、それらの R_f 値によって、好適にはクロマトグラフィ、特に薄層クロマトグラフィ又はHPLC（高速液体クロマトグラフィ）によって、一般に高度な検出感度で同定される。薄層クロマトグラフィを用いて、複雑な混合物中のいくつかのカルボニル化合物が同時に検出可能であることも見出されている。これは、例えば新規な天然の基質を同定するのに興味がある。それ故に、本発明は、カルボニル化合物を含む混合物をペリレンヒドラジドイミドIと反応させ、反応混合物がクロマトグラフィで後処理される混合物中に存在する一つ以上のカルボニル化合物の同時検出法にも関する。

【0106】アルデヒド及びケトンが、ペリレンヒドラジドイミドIに関して、化学量論の量以下で用いられる場合、カルボニル化合物の割合が増加するにつれて、蛍光強度における増加が見られることも分っている。検量線を用いて、当該のカルボニル化合物、プロトン性の酸及び当該のアシル化剤の量を決定することが可能である。本発明の定量的検出法は、非揮発性のアルデヒド及びケトンの場合に特に用いられる。それ故に、本発明の別の実施態様は、個々の場合に得られるペリレンヒドラゾンIIの蛍光強度を決定することによる、カルボニル化合物、プロトン酸及びアシル化剤の定量分析に関する。

【0107】最終的に、本発明のペリレン誘導体I及びIIは、金属塩、例えばマグネシウム及びアルミニウムの硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩及び過塩素酸塩と安定で着色した錯体を形成することが見出された。したがって、本発明のもう一つの実施態様は、金属塩とペリレンヒドラジドイミドI又はペリレンヒドラゾンIIとの反応によって

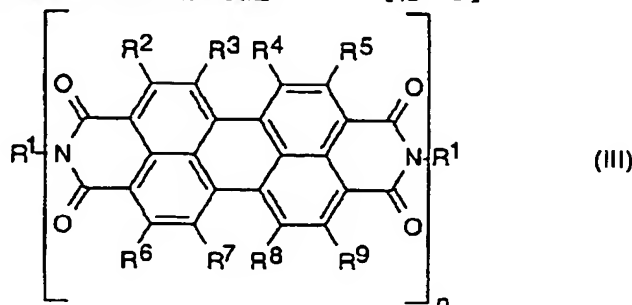
得られる金属錯体、金属塩の検出法、金属イオンの検出における、本発明のペリレン誘導体 I 及び II の用途、並びに金属を含む着色剤の製造におけるペリレン誘導体 I 及び II の用途、特に蛍光性の金属を含む着色剤の製造に

おけるペリレンヒドラゾン II の用途に関する。

【0108】もう一つの実施態様は、式 (III) :

【0109】

【化18】



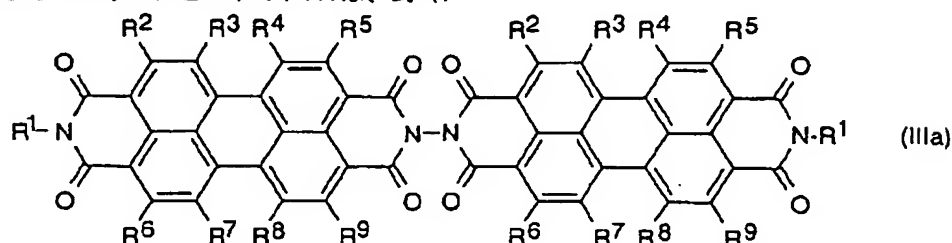
【0110】(式中、nは、2又は3である)のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド II に関する。

II a) :

【0112】

【化19】

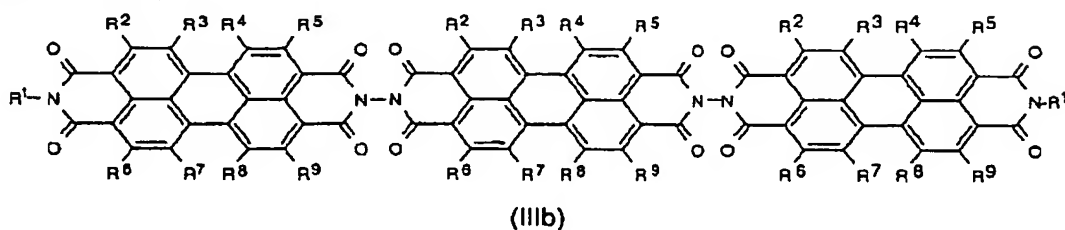
【0111】好ましいペリレンビスイミド III は、式 (I



【0113】(式中、nは、2である)の二発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド III a 及び式 (III b) :

【0114】

【化20】



【0115】(式中、nは3である)の三発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド III b であり、特に R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 及び R9 が水素であるペリレンビスイミドである。

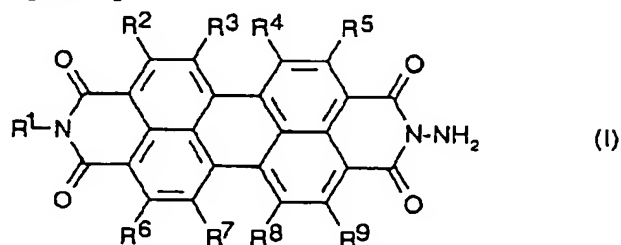
【0116】特に好ましい二-及び三-発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド III は、R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 及び R9 が水素であり、R1 が 1-(C1-C9アルキル)-C2-C10アルキルのような第二級アルキル基、特に基 R1 が、1-メチルエチル、1-エチル-n-プロピル、1-n-プロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル又は 1-n-ノニル-1-n-デシルのような「末端が二股に割れた構造」、又は芳香族基、特にフェニル基、より特に C1-C6アルキル置換のフェニル、例えば

2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル又は 2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルを有するペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドである。

【0117】本発明の二発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド III a は、本発明のペリレンヒドラジドイミド (I) :

【0118】

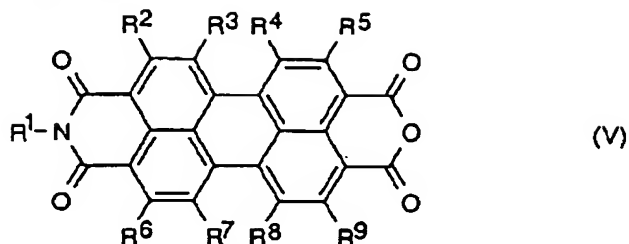
【化21】



【0119】を、式 (V) :

【0120】

【化22】



【0121】のN-置換ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-ビスイミドVと反応させることによって好適に得られる。

【0122】特に好ましい実施態様において、反応は、塩基性の有機溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、イミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレングリコール若しくはジエチレングリコールのようなグリコールの存在下に行われる。

【0123】一般に、反応は、80～200℃、好適には100～150℃、特に130～150℃の範囲の反応温度で行われる。

【0124】これまでになされた観察は、反応の成功は、圧の範囲の選択に依存しないことを示した。簡単のために、反応は、10kPaに下げた低圧又は10MPa以下の圧も選ばれるけれども、一般に、大気圧の下で行われる。選ばれる反応温度により異なるが、反応時間は30分間～1時間の範囲で好適に選ばれる。

【0125】N-置換ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドVに対するペリレンヒドラジドイミドIのモル比は、一般に、1.25:1～0.8:1、好適には1.1:1～0.9:1の範囲で選られ、より特に、後処理を容易にするために、化学量論のモル比が選ばれる。

【0126】溶媒の量は、一般に、ペリレンヒドラジドイミド(I)の1モル当たり0.5～20kgの範囲で選ばれる。

【0127】通常、反応時間は0.5～10時間、好適には1～2時間の範囲で選ばれる。

【0128】好ましい実施態様において、反応は、窒素、ヘリウム又はアルゴン雰囲気のような保護ガス雰囲気で行われる。

【0129】更に、亜鉛化合物、特に酢酸亜鉛又は塩化亜鉛のような水溶性の亜鉛の塩の存在下に反応を行うのが好都合である。亜鉛化合物に対する式(V)のペリレ

ン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸モノ無水物モノイミドのモル比は、一般に、10:1～1:1の範囲で選られ、好適には2:1である。

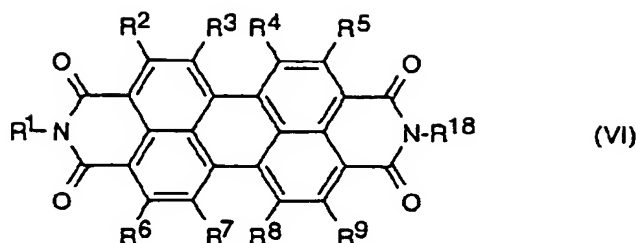
【0130】好ましい実施態様において、反応混合物は、高い温度に保持されていてもよく、水溶性アルコール、例えばC₁-C₄アルカノール、好適には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール又はn-ブタノール、特にエタノールを用い、ペリレンヒドラジドイミドIの1モル当たり、一般には10～500リットル、好適には40～60リットル、特に50リットルの量で希釈される。次いで、希釈された反応混合物は、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸又はリン酸のような鉱酸を用いて、常法により、7以下、好適には6以下、特に3以下のpHまで酸性にされる。特に好ましい実施態様において、ペリレンヒドラジドイミドIの1モル当たり、2N酸の100～200リットル、特に150リットルが加えられる。酸性にした後に普通に得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水/メタノールのような水/アルコール混液で洗浄され、次いで、例えば50～150℃の温度、又は、減圧下で行われる場合には、対応して低い温度範囲で2～16時間乾燥される。特に好ましい実施態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム/C₁-C₆アルカノール混液、特にクロロホルム/n-ブタノールを用いて精製される。

【0131】ペリレン誘導体IIIaの製造のための別な方法は、ヒドラジン又はそれらの塩、特に硫酸ヒドラジニウムを用いる、ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドVのヒドラジン分解である。好適には、ヒドラジンによるイミドVの上記の反応と同様に反応は行われ、ヒドラジドイミドIを形成する。より特に、後処理を容易にするために、各成分は化学量論の量が用いられる。ヒドラジン又はヒドラジンを生成する化合物の過剰は、通常、ヒドラジンイミドIを形成するが、化学量論以下の量も許容され、原則として収率のみを低下する。

【0132】ペリレン誘導体IIIaのもう一つの製造法は、一般式(VI)：

【0133】

【化23】



【0134】(式中、R¹⁸は、R¹と同義であるが、R¹とR¹⁸は、必ずしも同時に同じ置換基を有する必要はない)のペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸ビスアミドVIのヒドラジン分解である。

【0135】好ましいビスイミドVIは、既に上記で定義した「末端が二股に割れた構造」を有する化合物であり、化合物VIaは特に好ましい。

【0136】反応は、一般に、化合物VIに対するヒドラジンのモル比を、100:1~1:1、好適には70:1~30:1、特に60:1~40:1の範囲で選択することによって行われる。ヒドラジンの代わりに、ヒドラジンを生成する化合物、例えばヒドラジン水和物又はヒドラジンと塩酸又は硫酸との塩、好適には、硫酸の塩を用いることも可能である。

【0137】反応温度は、一般に、100~200℃、好適には130~150℃の範囲で選ばれ、選ばれる反応圧は、好都合には大気圧である。好ましい実施態様において、ヒドラジン分解は、塩基性有機溶媒のような溶

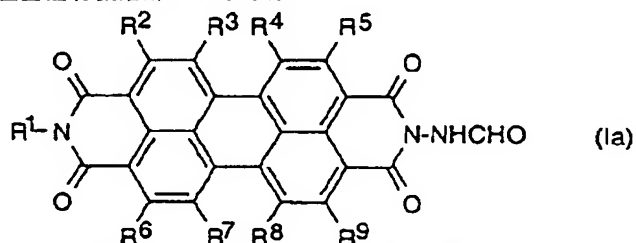
媒、好適にはイミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレングリコール若しくはジエチレングリコールのようなグリコール、又は第三級アルコール、好適にはtert-ブチルアルコール中で行われる。

【0138】反応時間は、一般に、0.5~10時間、好適には1~2時間である。後処理は、通常、反応混合物を過剰の水で、一般に1~4時間処理することによって行われる。所望により、得られた生成物は、例えば濾過によって溶媒を分離し、水洗され、例えば90~140℃の範囲の温度で乾燥され、更にクロマトグラフィによって精製される。

【0139】本発明の二発蛍光体のペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸ビスイミドIIIaは、式(1a):

【0140】

【化24】



【0141】のホルムアミドを、N-置換ペリレン-3,4:9,10-カルボン酸3,4-無水物-9,10-イミドVと反応させることによって得られることが見出された。

【0142】反応は、通常、100~250℃、好適には140~200℃の範囲の温度で行われる。反応時間は、選ばれた反応温度に依存して好都合に選ばれ、好適には1~8時間、特に3~6時間の範囲である。

【0143】ホルムアミドIaに対するペリレン無水物イミドVのモル比は、1.25:1~0.8:1、特に1.1:1~0.9:1の範囲で好適に選ばれ、より特に化学量論の比である。

【0144】反応は、通常、溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン又はイミダゾール、特にイミダゾール、酢酸のようなカルボン酸、又はエチレングリコールのようなグリコールの存在下に行われる。溶媒の量は、一般に、ペリレン無水物イミドVの1モル当たり、溶媒の0.5~20kgの

範囲で選ばれる。

【0145】好ましい実施態様において、生成した反応混合物は、高い温度に保持されていてもよく、C1-C4アルコールのような水溶性アルコール、好適にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール又はn-ブタノール、特にエタノールを用い、ペリレン無水物イミドVの1モル当たり、一般に、10~500リットル、好適には40~60リットル、特に50リットルの量で希釈される。次いで、希釈された反応混合物は、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸、又はリン酸のような鉱酸を用いて、常法により、7以下、好適には6以下、特に3以下のpHまで酸性にされる。酸性にした後に通常得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水/メタノールのような水/アルコール混液中に洗浄され、次いで、例えば50~150℃の範囲の温度、又は、減圧下で行われる場合には、対応して低い温度範囲で2~16時間乾燥される。特に好ましい実施

態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム／C₁－C₆アルコール混液、特にクロロホルム／*n*－ブタノールを用いて精製される。

【0146】ホルムアミドI aは、ペリレンヒドラジニミドIを、ギ酸、特に無水ギ酸、又はギ酸誘導体、特にギ酸C₁－C₄アルキル又はC₆－C₁₀アリールエステル、例えばギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸*n*－プロピル、ギ酸*n*－ブチル、ギ酸フェニル、ギ酸混合酸無水物、例えばフッ化ホルミル、ホルミルアセート又はホルミルベンゾアートと反応させることによって好適に得られ、無水ギ酸は特に好ましい。

【0147】ギ酸又は適切な上記の誘導体の量は、一般に、ペリレンヒドラジドイミドIの1モル当たり2～500リットル、好適には40～60リットルの範囲で選ばれる。

【0148】反応温度は、通常、50～200℃、好適には60～90℃の範囲で選ばれる。反応時間は、一般に、3～20時間、好適には6～18時間の範囲である。

【0149】所望により、反応は、窒素を含む複素環化合物のような溶媒、例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン又はイミダゾール、好適にはイミダゾール、酢酸のようなカルボン酸、又はエチレングリコールのようなグリコール中で行われ、溶媒の量は、通常、ペリレンヒドラジドイミドIの1モル当たり、0.5～20kg、特に2～10kgの範囲で選ばれ、ペリレンヒドラジドイミドIの1モル当たり、5kgが好ましい。

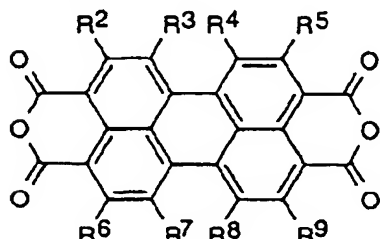
【0150】反応混合物は、通常、一般に得られた沈殿物を洗浄し、次いで乾燥して後処理される。所望により、望ましい生成物はクロマトグラフィによって精製、すなわち単離される。

【0151】したがって、別の実施態様は、式(I a)のホルムアミドに関する。

【0152】本発明の三発蛍光体のペリレンー3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIII bは、ペリレンヒドラジドイミドIを、式(VII)：

【0153】

【化25】



(VII)

【0154】のペリレンー3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸二無水物VIIと反応させることによって好適に得られる。

【0155】非置換ペリレンー3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸二無水物は、既知である。相当する置換された誘導体は、それ自体既知の方法によって、非置換の化合物から誘導される。例えば、1, 7-二置換の化合物の製法は、WO第96/22331号明細書に記載されている。

【0156】好ましい実施態様において、反応は、塩基性有機溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、イミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレングリコール若しくはジエチレングリコールのようなグリコールの存在下に行われる。

【0157】特に好ましい実施態様において、反応は、亜鉛化合物、特に水溶性亜鉛塩、例えば酢酸亜鉛又は塩化亜鉛、好適には酢酸亜鉛の存在下に行われる。通常、亜鉛化合物に対するペリレンヒドラジドイミドIのモル比は、10:1～1:1の範囲から選ばれ、好適には2:1である。

【0158】好適には、反応は、80～200℃、特に100～150℃の範囲の反応温度で行われる。

【0159】これまでになされた観察は、反応の成功は、圧の範囲の選択には依存しないことを示した。簡単のために、反応は、10kPaに下げた低圧又は10MPa以下の圧も選ばれるけれども、一般に、大気圧下で行われる。選ばれる反応温度により異なるが、反応時間は30分間～1時間の範囲で好適に選ばれる。

【0160】ペリレンー3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸二無水物VIIに対するペリレンヒドラジドイミドIのモル比は、通常、1.25:1～0.8:1、好適には1.1:1～0.9:1の範囲で選ばれ、より特に、収率を最大にし、後処理に要する時間及び作業を最小にすることを求める場合には、化学量論のモル比が選ばれる。

【0161】溶媒の量は、一般に、ペリレンヒドラジドイミドIの1モル当たり、0.5～20kg、特に2～10リットルの範囲で選ばれ、ペリレンヒドラジドイミドIの1モル当たり、5リットルが好ましい。

【0162】一般に、反応時間は0.5～4時間、好適には1.5～2時間の範囲で選ばれる。

【0163】好ましい実施態様において、反応混合物は、高い温度に保持されていてもよく、C₁－C₄アルコールのような水溶性アルコール、好適にはメタノール、エタノール、*n*－プロパノール、イソプロパノール又は*n*－ブタノール、特にエタノールを用いて、ペリレン無水物イミドIの1モル当たり、一般に、10～500リットル、好適には40～60リットルの量で希釈され、特に50リットルを用いるのが好ましい。次いで、反応混合物のpHが7以下、好適には6以下、特に3以下の領域になるまで、希釈された反応混合物は、常法により、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸、又はリン酸のよう

な銻酸を用いて酸性にされる。酸性にした後に通常得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水／メタノールのような水／アルコール混液で洗浄され、次いで、例えば50～150℃の範囲の温度又は、減圧下で行われる場合には、対応して低い温度範囲で2～16時間乾燥される。特に好ましい実施態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム／C₁—C₆アルカノール混液、例えば、クロロホルム／メタノール又はクロロホルム／エタノール、特にクロロホルム／エタノールを用いて精製される。

【0164】所望により、更なる精製は、担体としてシリカゲル、最初の溶出剤としてトルエン／カルボン酸、特にトルエン／氷酢酸、次の第二の溶出剤としてクロロホルム／C₁—C₆アルカノール混合溶媒、特にクロロホルム／*n*-ブタノールを用いたクロマトグラフィにより行われる。

【0165】別の好ましい実施態様は、ペリレンホルムアミド Ia を、ペリレン-3, 4:9, 10-二無水物 VII と反応させることによる、三発蛍光体のペリレン誘導体 III b の合成に関する。この実施態様の利点は、反応が亜鉛を含む化合物の存在なしに行われることである。

【0166】反応は、通常、100～250℃、好適には140～220℃の範囲の温度で行われる。反応時間は、選ばれた反応温度により異なるが、好適には1～8時間、特に3～6時間の範囲で好都合に選ばれる。

【0167】二無水物 VII に対するペリレンホルムアミド Ia のモル比は、2.5:1～1.6:1、特に2.2～1.8:1の範囲で好適に選ばれ、より特に化学量論の比である。

【0168】反応は、通常、溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン又はイミダゾール、特にイミダゾール、酢酸のようなカルボン酸、又はエチレングリコールのようなグリコールの存在下で行われる。

【0169】溶媒の量は、一般に、ペリレンホルムアミド Ia の1モル当たり、0.5～20kg、好適には4～6kgの範囲で選ばれ、5kgが特に好ましい。

【0170】好ましい実施態様において、反応混合物は、高い温度に保持されていてもよく、C₁—C₄アルカノールのような水溶性アルコール、好適にはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール又は*n*-ブタノール、特にエタノールを用いて、ペリレンホルムアミド Ia の1モル当たり、一般に、10～500リットル、好適には40～60リットル、特に50リットルの量で希釈される。次いで、反応混合物のpHが7以下、好適には6以下、特に3以下の領域になるま

で、希釈された反応混合物は、常法により、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸、又はリン酸のような銻酸を用いて酸性にされる。酸性にした後に普通に得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水／メタノールのような水／アルコール混液で洗浄され、次いで、例えば50～150℃の範囲の温度又は、減圧下で行われる場合には、相応する低い温度で2～16時間乾燥される。特に好ましい実施態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム／C₁—C₆アルカノール混液、特にクロロホルム／*n*-ブタノールを用いて精製される。

【0171】図1は、本発明の一発蛍光体のペリレン誘導体（最低の極大吸光係数を有する曲線）、及び二発蛍光体（中間の極大吸光係数を有する曲線）並びに三発蛍光体（最高の極大吸光係数を有する曲線）のペリレン誘導体 III a 及び III b の UV／可視スペクトルである。

【0172】二発蛍光体染料の UV／可視吸収スペクトルは、モノ発色団ペリレン染料、すなわち唯一つのペリレン単位を有する染料の吸収スペクトルと比較して、一般に深色移動されている。

【0173】深色移動は、*N*-置換の、モノ-、ジ-及びトリ-ペリレン誘導体、*N*-(1-ノニルデシル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド (A)、N², N²-ビス(1-ノニルデシル)-N¹, N¹-ビス〔ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)〕(B)、及びビス〔*N*-(1-ノニルデシル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)-N'-イル〕ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド) (C) の例で明らかに示されている

(参照：図1)：(A)の色座標は：T_{max}=0.1でx=0.3474, y=0.2948, z=0.3579、3°、標準光源C。二発蛍光体染料(B)の場合、一方で吸光係数は大きく、他方で極大は長波長の方向に10nm移動する。この傾向は、三発蛍光体染料(C)でも続き：極大の波長は、更に2nm深色移動し(537nm)、吸光係数は(B)に比較して更に増加した

((C)の色座標は：T_{max}=0.1でx=0.3474, y=0.2948, z=0.3667、2°、標準光源C；参照：図1、最大の吸光係数を有する曲線)。

【0174】それ故に、非置換ペリレンビスイミド発色団は、より長波長スペクトル領域での応用に用いられる。

【0175】三発蛍光体ペリレン誘導体 III b は、濃厚溶液で会合することが見出された。結果として、UV／可視スペクトルは、通常、特徴的な様式で変化する(赤紫色調)。一般に、蛍光も同時に長波長領域に移動する

(例えば、(C)の場合に630nm)。

【0176】下記で、会合が起こらない希染料溶液を起点としてとる。

【0177】本発明の化合物の吸光係数は、一般に、一発蛍光体ペリレンと比較して不均化を起こし、意外に増加することも見出された。これは、特に実地的な応用に特別な興味がある。二発蛍光体染料の場合、通常、240,000に近い吸光係数が得られ、一発蛍光体染料の吸光係数の値(85,000~95,000)の明らかに2倍以上であるが、これらの係数は、大体420,000に近い三発蛍光体染料の吸光係数が遥かに突出しており、一発蛍光体ペリレン染料の係数の値の3倍よりも135,000高い数値である。

【0178】本発明のペリレン誘導体IIIa及びIIIbの非常に強い吸光係数は、一般に、最長波の吸収帯に特に関連するが、短い波長は「正常に表れ」、約3倍の吸光値を有する。かくして、吸光係数の余分の増加は、正常な吸収スペクトルのスペクトル領域に付加的な吸収の性質を有する。その上、この「重ね合わせた」付加帯は、普通の長波長帯よりも低い半値幅の値を有している。これは、結果として特に際立った色調が達せられるので、実際の目的に価値がある。

【0179】二発蛍光体及び三発蛍光体の着色剤は、通常、溶液において著しい蛍光を有しており(約100%の量子収率)、一般に、長波長側に同様に移動し、次にペリレン染料の蛍光と区別される。これは、実際の応用に特別な興味がある。二発及び三発蛍光体ペリレン誘導体IIIa及びIIIbの蛍光スペクトルは、一般に、相当する一発蛍光体ペリレン誘導体のそれと同様に構成される。溶液における蛍光に加えて、本発明のペリレン誘導体IIIは、強い固体の蛍光を有し、標識の目的には特に価値がある。

【0180】図2は、アミノペリレン染料(2d)(実施例5)($R^1=1$ -オクチルノニル)(-)、ペリレンヒドラゾン(3)(実施例8)($R^1=1$ -オクチルノニル、 $R^{16}=H$ 、 $R^{17}=C_6H_5$)(...)及び式(VI)のペリレンビスイミド($R^1=R^{18}=1$ -オクチルノニル)(---)の、クロロホルム溶液中のUV/可視スペクトルの比較である。

【0181】本発明のペリレン誘導体I及びII並びにそれらの可能な金属錯体は、個々の場合にそれ自体が一般に既知である方法によって、着色剤として、特に顔料類及び染料類としての用途に適切であり、好適には、

(a) ポリマー類の溶融着色、ポリマーとしては、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、ポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリウレタン類、ポリイミド類、ポリベンズイミダゾール類、メラミン樹脂類、シリコーン類、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエ

ン、ポリクロロブタジエン又はポリイソブレン、及び上記のモノマー類のコポリマー類を用いることが可能である；

(b) 建築め染料又は媒染染料として、例えば、天然素材、そして、特に、紙、木材、塗、革、動物皮革類又は天然繊維素材類、例えば、綿、羊毛、絹、ジュート、サイザル、麻、アマ又は動物毛(例えば、馬の毛)及びこれらの転化製品類、例えば、ビスコース繊維類、ニトロセルロース又は銅レーヨン(レーヨン)の染色、そして媒染染色に好ましい塩は、アルミニウム、クロミウム及び鉄の塩類である；

(c) ペイント類、ラッカー類、特に自動車用ラッカー類、被覆配合組成物類、紙用染料類、印刷インキ類、インキ類、特にインクジェットプリンター類用のインキ類の製造、好適には蛍光インキとしての均質溶液における用途、及び製図及び書写の目的用、並びに電子写真、例えば乾式コピーシステム(ゼロックス法)及びレーザープリンター用；

(d) 安全一標識目的のため、例えば、小切手類、チェックカード類、銀行券類、クーポン類、文書類、身分証明書類など、特殊な、間違いようのない色効果が達成されるべきもの；

(e) 顔料類及び染料類のような着色剤類への添加剤として、特別な色調が達せらるべきであり；特に、発光する色調が好ましい；

(f) 蛍光によって対象物を機械的に認識する目的のための対象標識のため、好適性は、分類、例えばプラスチックのリサイクルのための対象の機械的認識に与えられ、英数字印刷又はバーコード類に好適に用いられる；

(g) 例えば、短波長の光から長い波長の可視光にする、又は非線形光学機器におけるレーザー光の振動数を2倍又は3倍にするための光の振動数変換のため；

(h) 広範なディスプレイ、情報及び標識目的用の受動ディスプレイ素子の製造、例えば、受動ディスプレイ素子、道路標識及び、交通信号灯のような交通信号の製造用；

(i) 超伝導有機素材用の原料として(例えば、沃素を添加した後に π - π 相互作用を経て、一般に、中間の電荷非局在が得られる)；

(j) 固体蛍光標識のため；

(k) 装飾及び芸術目的のため；

(l) 例えば、生化学、医学、科学技術及び自然科学におけるトレーサー目的のため、本発明の着色剤を基質、又は、水素結合又は疎水性の相互作用のような二次的な原子価を経て、共有結合的に結合することが可能である；

(m) 高度に鋭敏な検出法における蛍光性染料(参照：S. Aubert, J. Funfschilling, I. Zschokke-Granacher and H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 1985, 320, 361)、特にシンチレーターにおける蛍光性染料のため；

(n) 光学光収集システムにおいて、蛍光性太陽受光器（参照：H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716）において、蛍光活性化ディスプレイ（参照：W. Greubel and G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6）、プラスチック製造における光誘導重合のための冷光源において、例えば半導体回路の製造においての素材試験用、集積半導体のマイクロ構造の研究用、光伝導体において、写真方法において、電子、イオン又はUV照射によって励起される、例えば蛍光性ディスプレイ、ブラウン管又は蛍光管におけるディスプレイ、発光又は画像変換システム、染料そのまま又は他の半導体と共に含む集積半導体回路の一部として、例えばエピタキエの形態において、化学発光システムにおいて、例えば、化学発光光ロッドにおいて、発光性免疫アッセイ又は他の発光性検出法において、特に書写及び図面又は他の写実的作品に視覚的傑出用、特別な視覚的印象が達せられる記号及び他の対象確認用のハイライトインキとして、染料レーザー、好適には、レーザーを発生する蛍光性染料及びQスイッチ類における染料又は蛍光染料として；

(o) 光学貯蔵媒体及び (p) レオロジー改善剤類である。

【0182】本発明のペリレン誘導体Iは、カルボニル化合物、プロトン酸及びアシル化剤の定性、半定量及び定量的な検出のための試薬として、優れた適合性を有する易溶で容易に入手可能なアミノ誘導体である。本発明のペリレンヒドラゾンII及びIIIは、更に、非常に強い蛍光性ペリレン誘導体を提供する。

【0183】

【実施例】

(A) ペリレンヒドラジドイミドIの製造

実施例1：N-（アルキル）-ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド及びN-（アリール）-ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの一般合成法

N-（アルキル）-ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドの1mmolを、130℃の油浴温で、イミダゾールの約2gに均質に溶解した。ヒドラジン水和物（100%）の過剰（約2～10mmol、比率は重要でない）を加え、出発原

料を30～60分間反応させた。まだ温かいフラスコ内容物に、エタノールを注意しながら加え、この混合物を2N塩酸200ml中に注加し、繰り返しすすぎ落とし、室温で1～2時間攪拌した。沈殿した粗生成物をガラスフィルターで濾取し、メタノール/水で洗い、乾燥器中で100℃で約12時間乾燥した。染料の精製は、酸化アルミニウムカラム及びシリカゲルカラムの両者を用い、各々をクロロホルム/エタノール（20:1）で溶出するクロマトグラフィによって行った。画分の純度をクロマトグラフィ（保持体：シリカゲル；展開剤：クロロホルム/エタノール（10:1））でモニターし、分離の過程で、暗赤色、非蛍光のバンドの形で分離することができた。この場合、分解が徐々に起こるので、生成物をクロマトグラフィカラムに一夜放置することは避けるべきである。必要ならば、シクロヘキサンから抽出再結晶により、染料を更に精製することができた（参照：H. Langhals, Chem. Ber. 118 (1985) 4641）。数日間を要する製法の過程で、少量の未同定の蛍光性分解物が形成されることがあるが、これは、通常、分析を妨害しない。しかしながら、アゾメチンの合成及びカルボニル化合物の検出のためには、薄層クロマトグラフィ的に均質な非蛍光性のN-（アルキル）-ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドを用いるのが好ましい。この方法は、N-（アリール）-ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドの製法にも適している。

【0184】実施例2：N-（1-ブチルペンチル）ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド（2a）

実施例1の一般法に準じ、N-（1-ブチルペンチル）ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド1.3g（2.5mmol）、ヒドラジン水和物200mg（4.0mmol）及びイミダゾール4gを反応させた。反応時間は1時間。元素分析のために、シクロヘキサンから染料100mgの抽出再結晶を行った（参照：H. Langhals, Chem. Ber. 118 (1985) 4641）。

【0185】

【表1】

収量: 820 mg (61 %), 融点: $> 350^{\circ}\text{C}$. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.70.
 - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.59. - IR (KBr): $\nu = 3370\text{ cm}^{-1}$ (w),
 3330 (w), 3075 (w), 2957 (m), 2929 (m), 2868 (m), 1693 (s), 1656 (s), 1595 (s),
 1577 (m), 1555 (w sh), 1506 (w), 1465 (w), 1456 (w), 1436 (w), 1404 (s), 1378 (m),
 1348 (s), 1302 (m), 1255 (m), 1195 (w), 1173 (m), 1101 (m), 965 (m br.), 852 (m),
 809 (s), 795 (w), 751 (w), 739 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.82$ (t, 6 H, 2 CH_3),
 1.32 (m_c , 8 H, 4 CH_2), 1.89 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.25 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.16
 (m_c , 1 H, NCH), 5.52 (s, 2 H, NH_2), 8.47 (d, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.52 (d, $^3J =$
 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.57 (d, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.63 (d br., $^3J = 7.7\text{ Hz}$, 2 H,
 ペリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.04, 22.63, 29.16, 32.09, 54.83, 122.16, 122.90,$
 123.35, 126.01, 126.35, 127.90, 129.39, 131.53, 133.89, 135.05, 159.95. - UV (CHCl_3):
 λ_{max} (ϵ) = 528 nm (78 700), 491 (48 300), 460 (17 800). - 蛍光: $\lambda_{\text{max}} = 535\text{ nm}$,
 574 (非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生じ、希釈溶液でのみ観察される)
 - MS (70 eV); m/z (%): 532 (14), 531 (40) [M^+], 514 (5) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 418 (4), 407 (13),
 406 (53), 405 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{18}$], 390 (6), 388 (4), 377 (7), 376 (25), 84 (5), 82 (8), 55 (4).
 - $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4$ (531.6): 計算値: C 74.56, H 5.50, N 7.90; 実測値: C 73.93, H 5.50, N 7.87.

【0186】実施例3: N-(1-ヘキシルヘプチル)
 ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4
 -ヒドラジド-9, 10-イミド(2b)
 一般法に準じ、N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン
 -3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物
 -9, 10-イミド2. 0 g (3. 5 mmol)、ヒドラジ

ン水和物350 mg (6. 9 mmol) 及びイミダゾール7 g
 を反応させた(反応時間は1時間)。元素分析のため
 に、シクロヘキサンから染料150 mgの抽出再結晶を行
 った。

【0187】

【表2】

収量: 830 mg (40 %), 融点: $332 - 334^{\circ}\text{C}$. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.80.
 - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.61. - IR (KBr): $\nu = 2956\text{ cm}^{-1}$ (m), 2927 (s),
 2857 (m), 1699 (s), 1658 (s), 1595 (s), 1578 (m), 1556 (w), 1510 (w), 1458 (w), 1436 (w),
 1404 (s), 1379 (w), 1350 (s), 1303 (w), 1255 (s), 1200 (w), 1174 (w), 1130 (w), 1110 (w),
 980 (w), 852 (w), 805 (s), 800 (w), 739 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 6 H, 2 CH_3),
 1.28 (m_c , 16 H, 8 CH_2), 1.88 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.24 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.16 (m_c , 1 H,
 NCH), 5.48 (s, 2 H, NH_2), 8.33 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.41 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 2 H,
 ペリレン), 8.45 (d, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.57 (d br., $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン). -
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.03, 22.58, 26.97, 29.23, 31.76, 32.38, 54.91, 122.07, 122.80,$
 123.26, 125.90, 126.21, 127.78, 129.32, 131.40, 133.74, 134.91, 159.83. - UV (CHCl_3):
 λ_{max} (ϵ) = 527 nm (80 000), 491 (48 600), 460 (17 800). - 蛍光: $\lambda_{\text{max}} = 535\text{ nm}$, 575.
 非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生じ、希釈溶液でのみ観察される. - MS (70 eV); m/z (%):
 588 (10), 587 (25) [M^+], 570 (5) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 418 (4), 407 (14), 406 (53), 405 (100)
 [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 390 (2), 388 (6), 377 (6), 376 (22), 360 (4). - $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_4$ (587.7):
 計算値: C 75.61, H 6.35, N 7.15; 実測値: C 75.32, H 6.24, N 7.01.

【0188】実施例4: N-(1-ヘプチルオクチル)
 ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4
 -ヒドラジド-9, 10-イミド(2c)
 一般法に準じ、N-(1-ヘプチルオクチル) ペリレン
 -3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物

-9, 10-イミド1. 30 g (2. 16 mmol) 及びヒ
 ドラジン水和物220 mg (4. 40 mmol) を、イミダゾ
 ール5 g 中で反応させた。反応時間は1時間。

【0189】

【表3】

720 mg (55 %), 融点: 307 - 308°C. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(10 + 1)) = 0.74. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(20 + 1)) = 0.56. - IR (KBr): ν = 2955 cm⁻¹ (m), 1658 (s), 2926 (s), 2855 (m), 1700 (s), 1616 (w), 1595 (s), 1579 (m), 1508 (w), 1465 (w), 1457 (w), 1438 (w), 1404 (s), 1378 (w), 1349 (s br.), 1302 (w), 1255 (s), 1200 (w), 1173 (m), 1125 (w), 1115 (w), 970 (m br.), 855 (m), 809 (s), 800 (w), 795 (w), 739 (s). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.28 (m_C, 20 H, 10 CH₂), 1.89 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂), 2.25 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂), 5.16 (m_C, 1 H, NCH), 5.46 (s, 2 H, NH₂), 8.27 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, ペリレン), 8.35 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.38 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.55 (d br., ³J = 7.7 Hz, 2 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.05, 22.60, 27.03, 29.23, 29.53, 31.81, 32.36, 54.92, 121.93, 122.66, 123.14, 125.70, 125.97, 127.57, 129.20, 131.19, 133.50, 134.66, 159.65. - UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 528 nm (81 500), 492 (49 200), 460 (18 100). - 蛍光: λ_{\max} = 536 nm, 575.

非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生じ、希釈溶液でのみ観察される。

- MS (70 eV); m/z (%): 616 (11), 615 (26) [M⁺], 598 (5) [M⁺ - OH], 430 (4), 418 (3), 407 (15), 406 (57), 405 (100) [M⁺ - C₁₅H₃₀], 391 (4), 390 (7), 377 (9), 376 (34), 360 (6), 331 (5), 275 (4), 249 (4), 124 (4), 123 (4), 69 (5), 55 (5). - C₃₉H₄₁N₃O₄ (615.8): 計算値: C 76.07, H 6.71, N 6.82; 実測値: C 76.48, H 6.74, N 6.89.

(二量化染料 N², N²-ビス(1-ヘプチル-オクチル)-N¹, N¹-ビス(ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルホキシミド)) は、分析的に純粋な誘導体として合成できる)。

【0190】実施例5: N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド(2d)

一般法に準じ、N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド1.50g(2.38mmol)及びヒド

ラジン水和物130mg(2.60mmol)を、イミダゾール6g中で反応させた(反応時間は1時間)。元素分析のために、シクロヘキサンから染料100mgの抽出再結晶を行った。

【0191】

【表4】

収量: 700 mg (46 %), 融点: 286 - 287°C. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(10 + 1)) = 0.80. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(20 + 1)) = 0.55. - IR (KBr): ν = 2955 cm⁻¹ (m), 2924 (s), 2854 (s), 1698 (s), 1658 (s), 1595 (s), 1578 (s), 1506 (w), 1485 (w), 1457 (m), 1436 (m), 1404 (s), 1378 (m), 1348 (s), 1302 (m), 1256 (s), 1200 (w), 1173 (m), 1128 (w), 1115 (w), 975 (m), 852 (w), 809 (s), 798 (w), 751 (w), 739 (s). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.30 (m_C, 24 H, 12 CH₂), 1.89 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂), 2.25 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂), 5.16 (m_C, 1 H, NCH), 5.49 (s, 2 H, NH₂), 8.35 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.42 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, ペリレン), 8.46 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H, ペリレン), 8.57 (d br., 2 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.06, 22.62, 27.02, 29.25, 29.51, 29.57, 31.83, 32.37, 54.92, 122.01, 122.74, 123.20, 125.81, 126.10, 127.69, 129.27, 131.30, 133.62, 134.80, 159.75. - UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 528 nm (80 600), 492 (48 600), 460 (17 400). -

蛍光(CHCl₃): λ_{\max} = 539 nm, 570. 非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生じ、希釈溶液でのみ観察される。

- MS (70 eV); m/z (%): 644 (13), 643 (27) [M⁺], 626 (5) [M⁺ - OH], 430 (4), 418 (3), 407 (16), 406 (58), 405 (100) [M⁺ - C₁₇H₃₄], 391 (5), 390 (7), 388 (6), 377 (6), 376 (23), 360 (4), 331 (3). - C₄₁H₄₅N₃O₄ (643.8): 計算値: C 76.49, H 7.05, N 6.53; 実測値: C 76.51, H 7.08, N 6.60.

【0192】実施例6: N-(1-ノニルデシル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒ

ドラジド-9, 10-イミド(2e)

一般法に準じ、N-(1-ノニルデシル)ペリレン-

3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-
9, 10-イミド 1.33 g (2.02 mmol) 及びヒド
ラジン水和物 320 mg (6.40 mmol) を、イミダゾール 5 g 中で反応させた (反応時間は 2 時間)。
【0193】

【表 5】
収量: 800 mg (60%), 融点: 268 - 271°C. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール (10 + 1)) = 0.76.
- R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール (20 + 1)) = 0.51. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/1-ブタノール
(40 + 1)) = 0.28. - IR (KBr): ν = 2955 cm⁻¹ (m), 2925 (s), 2854 (m), 1698 (s), 1658 (s),
1617 (w), 1595 (s), 1577 (m), 1507 (w), 1468 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1404 (m), 1378 (w),
1349 (s), 1302 (w), 1256 (m), 1202 (w), 1173 (m), 1055 (w), 1040 (w), 975 (w br.), 855 (w),
809 (s), 800 (w), 739 (m). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.28 (m_c, 28 H,
14 CH₂), 1.89 (m_c, 2 H, 2 α -CH₂), 2.23 (m_c, 2 H, 2 α -CH₂), 5.16 (m_c, 1 H, NCH),
5.49 (s, 2 H, NH₂), 8.33 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.41 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H,
ペリレン), 8.45 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H, ペリレン), 8.58 (s, br., 2 H, ペリレン). - ¹³C-NMR
(CDCl₃): δ = 14.49, 23.05, 27.44, 29.68, 29.98, 32.27, 32.78, 55.34, 122.43, 123.15,
123.62, 126.21, 126.51, 128.10, 129.68, 131.72, 134.03, 135.20, 160.17.
- UV (CHCl₃): λ_{max} (e) = 528 nm (81 000), 492 (49 500), 460 (18 500).
- 蛍光: λ_{max} = 536 nm, 574. 非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生じ、希釈溶液でのみ
観察される。- MS (70 eV); m/z (%): 673 (3), 672 (13), 671 (29) [M⁺], 654 (5), [M⁺ - OH],
418 (3), 408 (4), 407 (17), 406 (62), 405 (100) [M⁺ - C₁₉H₃₈], 391 (4), 390 (8), 389 (3),
388 (9), 377 (10), 376 (33), 360 (6), 331 (4), 124 (5), 82 (5), 55 (5). - C₄₃H₄₉N₃O₄:
計算値: 671.3723; 実測値: 671.3717 (MS). - C₄₃H₄₉N₃O₄ (671.9): 計算値: C 76.87,
H 7.35, N 6.25; 実測値: C 76.80, H 7.25, N 6.32.

【0194】実施例 7: N-(2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカル
ボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド (2 f)
一般法に準じ、N-(2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸
3, 4-無水物-9, 10-イミド 150 mg (0.26

mmol) 及びヒドラジン水和物 50 mg (1.00 mmol)
を、イミダゾール 2 g 中で反応させた (反応時間は 30
分間)。

【0195】
【表 6】

収量: 40 mg (26 %), 融点: $> 350^{\circ}\text{C}$. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.57.
 - R_f (アルミニウムオキシド/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.35. - IR (KBr): $\nu = 2964\text{ cm}^{-1}$ (m),
 2875 (w), 1701 (s br.), 1685 (w), 1666 (s br.), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w),
 1434 (w), 1402 (m), 1359 (s), 1255 (m), 1174 (w), 1150 (w), 970 (w br.), 855 (w),
 828 (w), 809 (m), 804 (w), 741 (m), 735 (w), 651 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$
 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.34 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.55 (s, 2 H, NH_2), 7.14 (d, $^4J = 2.2\text{ Hz}$,
 1 H, 芳香族), 7.46 (dd, $^3J = 8.6\text{ Hz}$, $^4J = 2.2\text{ Hz}$, 1 H, 芳香族), 7.59 (d, $^3J = 8.6\text{ Hz}$, 1 H,
 芳香族), 8.58 (d, $^3J = 8.1\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.61 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン),
 8.66 (d, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.72 (d, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, 2 H, ペリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):
 $\delta = 31.22, 31.71, 122.41, 123.16, 123.41, 123.92, 126.36, 127.79, 127.96, 128.75, 129.72,$
 130.83, 131.60, 131.74, 132.51, 134.52, 135.05, 143.71, 150.22, 160.04, 164.30.
 - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 528 nm (84 650), 491 (50 700), 460 (18 850).
 - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 539 nm, 576 (非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生じ、
 希釈溶液でのみ観察される) - MS (70 eV); m/z (%): 593 (3) [M^+], 578 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 576 (3)
 [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 538 (8), 537 (39), 536 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 522 (6), 521 (10), 520 (9)
 [$576 - \text{C}_4\text{H}_8$], 506 (2), 390 (1), 57 (3). - $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_4$: [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] 計算値: 578.2080;
 実測値: 578.2080 (MS). - $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4$ (593.7): 計算値: C 76.88, H 5.26, N 7.08;
 実測値: C 75.93, H 5.39, N 6.83.

【0196】 (B) ペリレンヒドラゾン類IIの製造

実施例 8: N-(1-オクチルノニル) ペリレン-3,
 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-(ベンジルイ
 ミン) イミド-9, 10-イミド (3)
 N-(1-オクチルノニル) ペリレン-3, 4:9, 1
 0-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-
 イミド 100mg (0.16mmol) を、新たに蒸留したベ
 ンズアルデヒド 4ml (40mmol) に加えて、60°Cで4
 時間撹拌した。メタノールの約50mlを滴下して加え、
 反応を終了させ、沈殿した染料をD4ガラスフィルター

を用いて濾取し、メタノール及びジエチルエーテルで十
 分に洗浄した。乾燥した沈殿物を少量のクロロホルムに
 溶解し、この溶液をD4ガラスフィルターを用いて濾過
 し、痕跡量の酸を除去した。濾液にメタノールを加え、
 ロータリエバポレータを用いて混合溶媒を留去した。純
 粋な生成物を、油拡散ポンプの真空下に40°Cで24時
 間乾燥した。

【0197】

【表 7】

収量: 110 mg (96 %), 融点: 329 - 332°C. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.95.
 - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.88. - IR (KBr): $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2926 (s),
 2854 (m), 1697 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1457 (w), 1449 (w),
 1435 (w), 1405 (m), 1354 (m), 1338 (s), 1254 (m), 1176 (m), 1000 (w), 965 (w), 851 (m),
 809 (s), 800 (m), 755 (m), 739 (m), 690 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 6 H, 2 CH_3),
 1.25 (m_c , 24 H, 12 CH_2), 1.89 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.22 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.15 (m_c , 1 H,
 NCH), 7.52 (m_c , 3 H, 芳香族), 7.99 (d, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 2 H, 芳香族), 8.29 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$,
 2 H, ペリレン), 8.37 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.44 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 2 H, ペリレン),
 8.56 (s, br., 2 H, ペリレン), 8.62 (s, 1H, N=CH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.05$, 22.61,
 27.04, 29.24, 29.50, 29.56, 31.82, 32.39, 54.93, 122.83, 122.87, 123.02, 125.88, 126.07,
 128.42, 128.80, 129.29, 129.36, 130.87, 131.48, 132.49, 132.56, 133.72, 134.57, 159.93,
 163.50 br., 164.20 br., 171.27. - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 528 nm (87 400), 491 (52 500),
 460 (18 900). - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 535 nm, 575. - MS (70 eV); m/z (%): 732 (3),
 731 (6) [M^+], 714 (2), 629 (8), 628 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{N}$], 611 (3), 495 (4), 494 (9), 403 (2), 393
 (2), 392 (12), 391 (44), 390 (100) [628 - $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$], 374 (2), 373 (4), 346 (3), 345 (3), 104 (6),
 103 (58) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}^+$], 76 (16), 75 (4), 51 (3), 50 (6). - $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ (731.9): 計算値: C 78.77,
 H 6.75, N 5.74; 実測値: C 78.82, H 6.99, N 5.77.

【0198】実施例9: N-(1-ヘキシルヘプチル)
 ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-
 (ベンジルイミン) イミド-9, 10-イミド
 N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4:9,
 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-
 イミド 100 mg (0.17 mmol) に、ベンズアルデヒ
 ド 3 ml (30 mmol) を加え、この混合物を激しく攪拌し
 ながら、3時間 60°C に加熱した。まだ温かい反応混合
 物をメタノール 50 ml で希釈し、約 30 分後、生成した

沈殿物を吸引濾取した。染料をメタノール及びジエチル
 エーテルで十分に洗浄し、100°C で乾燥した。赤色固
 体を少量のクロロホルムに溶解し、固形物を除くため
 に、D5 ガラスフィルターを用いて濾過した (使用前に
 クロロホルム/トリエチルアミン (10:1) で洗っ
 た)。

【0199】

【表 8】

R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.87. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.78. -
 IR (KBr): $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2928 (m), 2857 (m), 1697 (s), 1680 (s), 1616 (w), 1594 (s),
 1579 (m), 1449 (m), 1432 (m), 1405 (m), 1355 (m), 1336 (s), 1253 (s), 1176 (m), 852 (w),
 809 (s), 755 (m), 739 (w), 683 (w). - UV (CHCl_3): λ_{max} = 528 nm, 491, 460. - 蛍光
 (CHCl_3): λ_{max} = 535 nm, 575. - MS (70 eV); m/z (%): 675 (8) [M^+], 658 (2), 573 (9), 572
 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{N}$], 555 (4), 494 (8), 406 (5), 405 (9), 392 (11), 391 (41), 390 (100) [572 -
 $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 346 (6), 345 (4), 105 (10), 104 (14), 103 (17) [$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}^+$].

【0200】実施例10: N-(1-ヘキシルヘプチル)
 ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸
 3, 4-(4-メトキシベンジルイミン) イミド-9,
 10-イミド
 N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4:9,
 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10

-イミド 100 mg (0.17 mmol) 及び 4-メトキシベ
 ンズアルデヒド (アニスアルデヒド) 3 ml (25 mmol)
 を、40°C で 1 時間 (僅かな変換)、次いで 60°C で 1
 時間反応させた。

【0201】

【表 9】

収量: 90 mg (80 %), 融点: 348 - 350°C. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール (10 + 1)) = 0.92.
 - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール (20 + 1)) = 0.85. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/1-ブタノール
 (40 + 1)) = 0.44. - IR (KBr): ν = 3065 cm⁻¹ (w), 2956 (m), 2928 (s), 2857 (m), 1696 (s),
 1658 (s), 1594 (s), 1579 (s), 1515 (m), 1457 (m), 1431 (m), 1423 (m), 1405 (s), 1355 (m),
 1336 (s br.), 1254 (s br.), 1205 (w), 1172 (s), 1126 (w), 1110 (w), 1055 (w), 991 (w),
 962 (w), 851 (m), 833 (m), 809 (s), 799 (m), 754 (w), 739 (s). - ¹H-NMR (CDCl₃):
 δ = 0.83 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.28 (m_C, 16 H, 8 CH₂), 1.90 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂),
 2.24 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂), 3.91 (s, 3 H, OCH₃), 5.18 (m_C, 1 H, NCH), 7.02
 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, 芳香族), 7.95 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 芳香族), 8.52 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H,
 ペリレン), 8.54 (d, ³J = 9.1 Hz, 3 H, 2 H ペリレン, 1 H N=CH), 8.63 (d, ³J = 8.1 Hz, 4 H,
 ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.02, 22.57, 26.95, 29.21, 31.74, 32.38, 54.86,
 114.28, 122.99, 123.16, 125.17, 126.16, 126.40, 128.67, 129.43, 131.23, 131.71,
 134.08, 134.83, 160.31, 163.26, 170.63. - UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 528 nm (92 800),
 491 (55 900), 460 (20 300). - 蛍光 (CHCl₃): λ_{max} = 543 nm, 575 (弱い蛍光).
 - MS (70 eV); m/z (%): 706 (1), 705 (1) [M⁺], 574 (2), 573 (9), 572 (23) [M⁺ - C₈H₇NO],
 555 (5), 524 (4), 403 (2), 392 (13), 391 (45), 390 (100) [M⁺ - C₈H₇NO - C₁₃H₂₆],
 374 (2), 373 (7), 346 (5), 345 (5), 133 (13) [C₈H₇NO⁺], 103 (5), 90 (4), 55 (2). -
 C₄₅H₄₃N₃O₅: 計算値: 705.3203; 実測値: 705.3202 (MS). - C₄₅H₄₃N₃O₅ (705.9):
 計算値: C 76.57, H 6.14, N 5.95; 実測値: C 76.40, H 6.09, N 5.91.

【0202】実施例 11: N-(1-ヘキシルヘプチ
 ル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸
 3, 4-(2-フルフリルイミン)イミド-9, 10-
 イミド
 N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4: 9,
 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10

-イミド 1.00 mg (0. 17 mmol) 及びフルフラール 3
 ml (3.6 mmol) を、50°C で 2 時間、次いで 80°C で 2
 日間反応させた。

【0203】

【表 10】

収量: 100 mg (91 %), 融点: 334-337°C. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.86.
 - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.79. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /1-ブタノール
 (40 + 1)) = 0.32. - IR (KBr): $\nu = 2956 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2928 (m), 2856 (m), 1696 (s), 1660
 (s br.), 1636 (w), 1623 (w), 1618 (w), 1594 (s), 1578 (m), 1506 (w), 1476 (w), 1457 (w),
 1430 (w), 1405 (m), 1331 (s br.), 1253 (m), 1176 (m), 1018 (w), 809 (s), 739 (m). -
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 6 H, 2 CH_3), 1.22 (m_c , 16 H, 8 CH_2), 1.87 (m_c , 2 H,
 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.22 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.16 (m_c , 1 H, NCH), 6.62 (dd, $J = 1.8 \text{ Hz}$, $J = 1.8 \text{ Hz}$,
 1 H, 芳香族), 7.15 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 1 H, 芳香族), 7.70 (d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, 芳香族), 8.52
 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 2 H, ベリレン), 8.52 (s, 1 H, N=CH), 8.55 (d, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H, ベリレン),
 8.64 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 4 H, ベリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.01$, 22.56, 26.94, 29.20,
 31.74, 32.37, 54.86, 112.48, 118.67, 122.99, 123.00, 123.26, 123.42 br., 124.16 br., 126.19,
 126.45, 128.72, 129.44, 131.03 br., 131.89, 134.07, 135.01, 146.87, 148.03, 158.38,
 160.20, 163.43 br., 164.45 br.. - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 528 nm (89 100), 491 (53 400),
 460 (19 000). - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 538 nm, 575 (非常に弱い蛍光). - MS (70 eV); m/z (%):
 666 (2), 665 (4) [M^+], 573 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_2\text{NO}$], 572 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$], 555 (3), 485 (3),
 484 (6), 405 (3), 392 (10), 391 (43), 390 (100) [$572 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 373 (6), 345 (5).
 - $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$ (665.8): 計算値: C 75.77, H 5.90, N 6.31; 実測値: C 75.66, H 5.69, N 6.40.

【0204】実施例 12: N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-тетраカルボン酸
 3, 4-(シクロヘキシルイミン)イミド-9, 10-イミド
 N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-тетраカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-
 イミド 100 mg (0.17 mmol) に、シクロヘキサノ
 ン 10 ml (96 mmol) を加え、攪拌しながら、この混合
 物を 10 分間 70°C に加熱し、更に 12 時間室温で攪拌
 した。反応を薄層クロマトグラフィでモニターし、原料

が検出されなくなった時点で反応を終了した。僅かな減
 圧下に、過剰のシクロヘキサノンを留去した。染料をメ
 タノールで洗ってから乾燥した。生成物を少量のクロロ
 ホルムに溶解し、この溶液を D5 ガラスフィルターを用
 いて濾過した。濾液にメタノールを加え、ロータリエバ
 ポレータを用いて混合溶媒を留去した。次いで、純粋な
 染料を、油拡散ポンプの減圧下に 40°C で 24 時間乾燥
 した。

【0205】

【表 11】

- R_f (シリカゲル/CHCl₃/アセトン (10 + 1)) = 0.68. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール (10 + 1)) = 0.86. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール (20 + 1)) = 0.68. - IR (KBr): ν = 2955 cm⁻¹ (m), 2928 (m), 2857 (m), 1698 (s), 1660 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1457 (w), 1431 (w), 1405 (m), 1355 (m sh), 1341 (s sh), 1336 (s), 1255 (m), 1208 (w), 1177 (w), 1127 (w), 1110 (w), 980 (w), 965 (w), 852 (w), 809 (m), 741 (w). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.28 (m_c, 16 H, 8 CH₂), 1.70 (s, 4 H, シクロヘキシル基), 1.86 (m_c, 2 H, 2 α -CH₂), 1.96 (s, 2 H, シクロヘキシル基), 2.21 (m_c, 4 H, 2 α -CH₂/2 シクロヘキシル基), 2.75 (t, 2 H, シクロヘキシル基), 5.16 (m_c, 1 H, NCH), 8.57 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.59 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.65 (d, ³J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.44, 22.98, 25.98, 26.73, 27.34, 27.81, 29.62, 30.84, 32.16, 32.78, 36.22, 54.93, 123.41, 123.65, 126.70, 126.99, 129.93, 131.53, 134.69, 135.33, 160.12, 185.81. - UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 527 nm (85 800), 491 (51 400), 459 (18 600). - 蛍光 (CHCl₃): λ_{\max} = 539 nm, 575. - MS (70 eV); m/z (%): 668 (36), 667 (84) [M⁺], 651 (6), 650 (12), 626 (7), 624 (55), 585 (11), 557 (6), 556 (10), 487 (17), 486 (56), 485 (62) [M⁺ - C₁₃H₂₆], 444 (7), 443 (40), 442 (100) [485 - C₃H₇], 429 (6), 404 (9), 403 (19), 392 (16), 391 (60), 390 (65), 389 (6), 376 (10), 375 (34), 373 (28), 363 (5), 362 (15), 361 (21), 347 (10), 346 (31), 345 (22), 333 (9), 305 (10), 302 (7), 275 (6), 274 (7), 69 (12), 65 (7), 55 (20). - C₄₃H₄₅N₃O₄ (667.8): 計算値: C 77.33, H 6.79, N 6.29; 実測値: C 76.76, H 6.79, N 6.15.

【0206】実施例13: N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-(1-ブチル)イミン)イミド-9, 10-イミド

N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 100mg (0.17mmol)に、ペンタナール (バレルアルデヒド) 5ml (47mmol)を加え、この混合物を室温で24時間攪拌した。僅かな減圧下に、過剰のアルデヒドを留去した。残渣を少量の冷メタノールで

洗浄した後、CaCl₂で完全に乾燥した。生成物を少量のクロロホルムに溶解し、この溶液をD4ガラスフィルターを用いて濾過した。濾液にメタノールを加え、ロータリエバポレータを用いて混合溶媒を留去した。次いで、純粋な染料を、油拡散ポンプの減圧下に40℃で24時間乾燥した。クロマトグラフィ (担体: シリカゲル; 溶出剤: クロロホルム/エタノール (20:1)) による染料の精製を試みたが、生成物は分解した。

【0207】

【表12】

収量: 90 mg (90 %). - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール(20 + 1)) = 0.88. - IR (KBr): $\nu = 2957 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2928 (m), 2857 (w), 1698 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1510 (w), 1457 (w), 1432 (w), 1405 (m), 1354 (m), 1336 (s), 1254 (m), 1207 (w), 1177 (m), 851 (w), 809 (m), 800 (w), 739 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 6 H, 2 CH_3), 1.03 (t, 3 H, CH_3), 1.26 (m_c , 16 H, 8 CH_2), 1.60 (m_c , 2 H, CH_2), 1.76 (m_c , 2 H, CH_2), 1.88 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.22 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.70 (q, 2 H, CH_2), 5.16 (m_c , 1 H, NCH), 8.02 (t, 1 H, N=CH), 8.50 (m_c , 8 H, ペリレン) ($^1\text{H-NMR}$ スペクトル、出発物質の NH_2 プロトンは、既に 5.48 ppm で検出されている). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.86, 14.03, 22.30, 22.58, 26.97, 27.88, 29.22, 31.76, 32.37, 33.28, 54.86, 122.89, 123.00, 123.13, 126.06, 131.56, 133.96, 134.78, 160.04, 177.76$. - UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}, 491, 460$. - 蛍光 (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}, 575$. - MS (70 eV); m/z (%): 655 (4) [M^+], 614 (4), 613 (9), 599 (4), 598 (9), 587 (9), 586 (20), 573 (6), 572 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{N}$], 557 (4), 556 (4), 474 (8), 431 (8), 416 (9), 406 (5), 405 (13), 404 (17), 403 (5), 392 (13), 391 (53), 390 (100) [572 - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 376 (5), 375 (7), 374 (7), 373 (9), 346 (9), 345 (8). - $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$: 計算値: 655.3410; 実測値: 655.3405 (MS).

【0208】実施例 14: 乾燥剤として Al_2O_3 を用いた、N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドによるペンタナールの誘導体化
N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 100 mg (0.17 mmol)、ペンタナール 1 ml (18 mmol) 及び酸化アルミニウム (中性) 1.3 g を、クロロホルム 10 ml 中で還流加熱した。30 分後、薄層クロマトグラフィ (保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール (10:1) 又は保持体: 酸化アルミニウム; 展開剤: クロロホルム) は、非蛍光性の原料 N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-

9, 10-イミドが、実質的に強い蛍光性の物質に変換したことを示した。痕跡量の原料以外に、2 種の僅かな不純物 (保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール (10:1) で $R_f = 0.75$ 及び 0.69) を認めることができた。更に多くのアルデヒド及び Al_2O_3 を加えた後にも、3 時間で変化がなかった。乾燥剤を濾別し、濾液にメタノールを加えて生成物を沈殿させた。溶媒中に染料がかなり溶解していたので、2 種の溶媒を留去した。メタノールを用いた後処理後のみ、薄層クロマトグラフィで強く着色した分解生成物を認めることができた。

【0209】

【表 13】

- R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.85. 主生成物. - R_f (アルミニウムオキシド/ CHCl_3) = 0.60. 主生成物 78. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.90. 分解生成物. - R_f (アルミニウムオキシド/ CHCl_3) = 0.81. 分解生成物.

【0210】実施例 15: N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-(1-ヘキシルイミン) イミド-9, 10-イミド
N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 160 mg (0.28 mmol) を、ヘプタナール (エナントアルデヒド) 2 ml (14.3 mmol) に加えて 50°C で 4 時間撹拌した。反応が完了した時点で、過剰のアルデヒドを減圧下に留去した。残渣を少量の冷メタノールで反復して洗浄してから乾燥した (エナントアル

デヒドの特徴的な臭気は、乾燥後にも明瞭に認められた)。染料の精製は、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより、酢酸エチルで溶出して行った。僅かな最初の流出物の後、強い蛍光性の生成物は、非蛍光性の原料から容易に分離された。このヒドラゾン、カラムの担体物質で速やかに分解するので、クロマトグラフィを速やかに有意な中断なしに行った。均質な染料の画分を僅かに加熱しながら、減圧下に溶媒を留去し、油拡散ポンプの減圧下に乾燥した。

【0211】

【表 14】

収量: 90 mg (48 %). - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.88.

- R_f (シリカゲル/エチルアセテート) = 0.81. - IR (KBr): ν = 2955 cm^{-1} (m), 2928 (m), 2857 (m), 1700 (s), 1660 (s), 1595 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1465 (w), 1457 (w), 1430 (w), 1405 (m), 1352 (m sh), 1337 (s), 1254 (m), 1177 (m), 850 (w), 809 (m), 798 (w), 739 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH_3), 0.91 (t, 3 H, CH_3), 1.28 (m_c , 20 H, 8 CH_2 + 2 CH_2), 1.56 (m_c , 2 H, CH_2), 1.85 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.24 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.40 (t, 3J = 8.3 Hz, 2 H, CH_2), 2.70 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.3 Hz, 2 H, CH_2), 5.18 (m_c , 1 H, NCH), 8.02 (t, 3J = 6.5 Hz, 1 H, N=CH), 8.45 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, 芳香族), 8.48 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, ベリレン), 8.57 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H, ベリレン), 8.63 (s br., 2 H, ベリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.02, 22.04, 22.57, 25.77, 26.96, 28.81, 29.21, 31.54, 31.75, 32.37, 33.59, 43.89, 54.85, 122.07, 122.78, 122.91, 123.04, 123.14, 123.23, 123.28, 126.10, 126.34, 128.64, 129.38, 131.60, 133.99, 134.81, 134.90, 160.06, 163.38 br., 164.39 br., 177.70
出発物質の分解のために、感受性の強い物質のMNR標本は $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ の両方で
予想よりも多いシグナルを含む。特に、遊離のオーナンスアルデヒドの追加のシグナルが観察される。
(例えば: $^1\text{H-NMR}$: 9.75 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 202.86 ppm). - UV (CHCl_3): λ_{max} (e)
= 527 nm (78 600), 491 (44 600), 460 (11 200). - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 535 nm,
576. - MS (70 eV); m/z (%): 684 (3), 683 (5) [M^+], 614 (4), 613 (10), 598 (8), 587 (8),
586 (16), 574 (5), 573 (16), 572 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$], 502 (6), 431 (5), 416 (6), 405 (8),
404 (10), 403 (5), 392 (16), 391 (58), 390 (100) [572 - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 375 (6), 374 (7), 373 (8),
346 (9), 345 (8), 83 (20), 82 (25), 69 (5), 55 (13), 54 (9). - $\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ (683.9):
計算値: C 77.28, H 7.22, N 6.14; 実測値: C 77.86, H 7.23, N 6.27.

【0212】実施例16: N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-(メチルイミン)イミド-9, 10-イミドN-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド50mg (0.09mmol) 及びアセトアルデヒド

3ml (53mmol) を用い、30°Cで3日間反応させた。
必要ならば、新鮮なアセトアルデヒドを反応混合物に加えた。

【0213】

【表15】

- R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.70. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH_3), 1.28 (m_c , 16 H, 8 CH_2), 1.88 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.24 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.16 (m_c , 1 H, NCH), 5.48 (s, 2 H, NH_2), 7.95 (t, 1 H, N=CH), 8.50 (m_c , 8 H, ベリレン). (40%の転換率は、5.48ppm(出発物質)のシグナルと7.95ppm(生成物)のシグナルの比(3:2)から評価した) - UV (CHCl_3): λ_{max} = 528 nm, 490, 460. - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 535 nm, 575. - MS (70 eV); m/z (%): 614 (3), 613 (7) [M^+], 596 (2), 587 (3), 573 (4), 572 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$], 432 (8), 431 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 406 (8), 405 (14), 392 (10), 391 (45), 390 (100) [572 - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 376 (5), 346 (5), 345 (5), 55 (5).

【0214】実施例17: N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-(2-(4-メチルペンター3-エン)イミン)イミド-9, 10-イミドN-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド300mg (0.50mmol) 及び新たに蒸留したメチルオキシド80mg (0.80mmol) を、無水ベン

ゼン80ml中で24時間還流加熱した。ベンゼンを減圧下に留去し、残渣にメタノールを加えて染料を沈殿させ、100°Cで乾燥した。精製のために、粗生成物を乾燥したシリカゲルを用いたクロマトグラフィに付し、無水クロロホルム/無水アセトン(10:1)で溶出して短い最初の流出物の後、蛍光性染料を分離することができた。

【0215】

【表 1 6】

収量: 90 mg (90 %). - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /アセトン (10 + 1)) = 0.82. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.83 (t, 6 H, 2 CH_3), 1.28 (m_c , 16 H, 8 CH_2), 1.90 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.24 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.18 (m_c , 1 H, NCH), 6.01 (s, 1 H, C=CH), 8.50 (m_c , 8 H, ペリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.02, 20.04, 21.26, 22.56, 26.93, 27.47, 29.20, 31.74, 32.36, 54.57, 122.57, 122.98, 123.10, 123.32, 126.10, 126.90, 129.20, 129.60, 131.59, 134.20, 134.86, 148.10, 159.52, 170.70. - UV (CHCl_3): λ_{max} = 527 nm, 491, 460. - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 534 nm, 576. - MS (70 eV); m/z (%): 667 (4) [M^+], 628 (4), 627 (9), 613 (4), 612 (13), 573 (6), 572 (12), 555 (4), 446 (9), 445 (10), 431 (10), 430 (33), 404 (5), 403 (5), 392 (18), 391 (57), 390 (100), 389 (5), 376 (5), 375 (6), 374 (7), 373 (10), 362 (5), 361 (5), 347 (4), 346 (9), 345 (8), 302 (4), 95 (16), 55 (6).

【0 2 1 6】実施例 1 8 : ベンズアルデヒドの蛍光誘導体化

それぞれの試験のために、N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの染料溶液の一定量を容器に入れ、ベンズアルデヒド液の量を増加しながら加え、この混合物を一定の容量にした。両成分を30分間還流した。次いで、蛍光強度を測定した。N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドのブランク試料は、この試料にも蛍光における増加が起こり得るので、上記の反応条件で処理した。

【0 2 1 7】測定シリーズ1 (ベンズアルデヒド) (表1): N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの計量 ($M=531.6 \text{ g mol}^{-1}$): クロロホルム50ml中0.39mg。それぞれの測定のために、染料溶液2.00ml ($2.94 \times 10^{-5} \text{ mmol}$)を容器に入れた。

ベンズアルデヒドの計量 ($M=106.1 \text{ g mol}^{-1}$): クロロホルム50ml中100mg。この溶液2.00mlを採取し、1.00リットルの容量まで希釈した。したがって、この溶液の0.1mlは、ベンズアルデヒドの $0.366 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ を含んでいる。

【0 2 1 8】測定シリーズ2 (表2): N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの計量 ($M=531.6 \text{ g mol}^{-1}$): クロロホルム50ml中0.39mg。個々の測定のために、染料溶液2.00ml ($2.94 \times 10^{-5} \text{ mmol}$)を容器に入れた。

ベンズアルデヒドの計量 ($M=106.1 \text{ g mol}^{-1}$): クロロホルム50ml中99mg。この溶液2.00mlを採取し、1.00リットルの容量まで希釈した。したがって、この溶液0.1mlは、ベンズアルデヒドの $0.38 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ を含んでいる。

【0 2 1 9】

【表 1 7】

表1: 蛍光の測定: ベンズアルデヒド-N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド (測定シリーズ1)

アルデヒド-溶液 ml	アルデヒド:染料 10 ⁻⁵ mmol	mol: mol	蛍 光 単 位	記 事
0	0	0:1	4.5	冷
0	0	0:1	5.0	還 流
0.1	0.37	8:1	6.0	
0.2	0.75	4:1	6.0	
0.4	1.51	2:1	6.6	
0.8	3.02	1:1	6.2	
1.6	6.03	1:2	11	

【0 2 2 0】

【表 1 8】

表2: 蛍光の測定: ベンズアルデヒド-N-(1-ブチルベンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド (測定シリーズ2)

アルデヒド-溶液 ml	10 ⁻⁵ mmol	アルデヒド:染料 mol: mol	蛍 光 単 位	記 事
0	0	—	5.0	還 流
0.1	0.38	8:1	8.5	
0.2	0.75	4:1	>>20	
0.3	1.13	2.5:1	8.5	
0.4	1.51	2:1	15	
0.5	1.89	1.5:1	>>20	
0.6	2.26	1.3:1	13	
0.7	2.64	1.1:1	15.2	
0.8	3.02	1:1	16	

【0221】実施例19: セコログニンの誘導体化
ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-ジカルボキシイミドのミクロスパーテルの少量を、蒸留したクロロホルム3mlに溶解したセコログニン溶液 (酸反応のない溶液) のミクロスパーテルの少量と混合し、60℃で3時間撹拌した。反

- R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(10+1)) = 0.74 (非-蛍光出発物質), R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(10+1)) = 0.16 (主生成物), R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(10+1)) = 0.77 (第二の生成物)。

【0223】実施例20: N-(1-オクチルノニル)-N'-(N''-カルバミン酸エチルエステル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド) N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド220mg (0.34mmol) に、クロロギ酸エチル40mg (0.36mmol) 及びトリエチルアミン40mg (0.40mmol) を加え、この混合物を60℃で3時間撹拌した。冷却後、反応混合物をエタノール/水(1:1)の150mlに注意しながら注加し、2時間激しく撹

拌の経過を、薄層クロマトグラフィ (保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール(10:1)) でモニターした。

【0222】

【表19】

拌した。生成した沈殿をD4ガラスフィルターを用いて濾取し、3回水洗した後、100℃で乾燥した。既に非常に純粋な粗生成物を、シリカゲルを用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルム/エタノール(10:1)で溶出した。均質な染料画分にメタノールの約100mlを加え、溶媒を留去し、純粋な生成物を油拡散ポンプの減圧下に60℃で乾燥した。

【0224】

【表20】

収量: 150 mg (68 %), 融点: 277 - 278°C. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(10 + 1)) = 0.66. - R_f (シリカゲル/-CHCl₃/1-ブタノール(40 + 1)) = 0.27. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/トリエチルアミン(40 + 1)) = 0.17. - IR (KBr): ν = 2954 cm⁻¹ (m), 2926 (m), 2855 (m), 1718 (s), 1700 (s), 1660 (s), 1636 (m), 1616 (m), 1595 (s), 1580 (m), 1506 (w), 1465 (w), 1457 (w), 1404 (m), 1348 (m), 1305 (m), 1254 (m), 1175 (m), 810 (m), 750 (m), 668 (m). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.28 (m_c, 27 H, 12 CH₂ + CH₃), 1.92 (m_c, 2 H, 2 α -CH₂), 2.25 (m_c, 2 H, 2 α -CH₂), 4.31 (d br., 2 H, OCH₂), 5.15 (m_c, 1 H, NCH), 7.17 (s br., 1 H, NH), 8.21 (d br., 2 H, ペリレン), 8.31 (d br., 4 H, ペリレン), 8.53 (d br., 2 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.06, 14.42, 22.62, 27.10, 29.26, 29.53, 31.82, 55.09, 62.92, 122.36, 122.72, 123.26, 125.85, 126.04, 128.92, 129.00, 129.10, 130.86, 131.69, 133.47, 134.87, 155.18, 161.40. - UV (CHCl₃): λ_{\max} (ε) = 526 nm (82 900), 490 (49 900), 459 (18 100). - 蛍光 (CHCl₃): λ_{\max} = 535 nm, 574. - MS (70 eV): m/z (%): 716 (21), 715 (46) [M⁺], 698 (12) [M⁺ - OH], 669 (5), 480 (6), 479 (31), 478 (77), 477 (100) [M⁺ - C₁₇H₃₄], 433 (11), 432 (22), 431 (24), 414 (5), 407 (6), 406 (35), 405 (75), 391 (22), 390 (37), 388 (6), 377 (12), 376 (43), 347 (10), 320 (8), 319 (5). - C₄₄H₄₉N₃O₆ (715.8): 計算値: C 73.82, H 6.90, N 5.87; 実測値: C 73.81, H 6.94, N 5.80.

【0225】実施例 21: N-(1-ヘキシルヘプチル)-N'-(N''-カルバミン酸エチルエステル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)

N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 100 mg (0.17 mmol)、クロロギ酸エチル 20 mg (0.18 mmol) 及びトリエチルアミン 20 mg

- R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール(10 + 1)) = 0.66. - R_f (シリカゲル/CHCl₃/1-ブタノール(40 + 1)) = 0.19. - R_f (アルミニウムオキシド/CHCl₃/エタノール(10 + 1)) = 0.68.

- R_f (アルミニウムオキシド/CHCl₃/1-ブタノール(40 + 1)) = 0.34. - IR (KBr): ν = 2927 cm⁻¹ (m),

2857 (w), 1718 (m), 1700 (s), 1653 (m), 1636 (m), 1595 (s), 1577 (m), 1505 (w),

1457 (w), 1437 (w), 1420 (m), 1254 (m), 1176 (w), 1109 (w), 1043 (w), 809 (m).

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.82 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.28 (m_c, 16 H, 8 CH₂), 1.33 (s, 3 H,

O-CH₂-CH₃), 1.90 (m_c, 2 H, 2 α -CH₂), 2.25 (m_c, 2 H, 2 α -CH₂), 4.32 (q, 2 H, OCH₂),

5.16 (m_c, 1 H, NCH), 8.51 (m_c, 8 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.04, 14.41,

22.59, 27.01, 29.23, 31.77, 32.41, 55.03, 62.96, 122.47, 122.84, 123.37, 126.31,

129.20, 131.90, 133.68, 135.44, 155.17, 166.51.

【0227】実施例 22: N-(1-ヘキシルヘプチル)-N'-(フェニル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド) (2 g)

N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-9, 10-イミド 600 mg (1.04 mmol) 及び蒸留したアニリン 280 mg (3.0 mmol) の混合物に、イミダゾール 3 g に溶解した酢酸亜鉛 2 水和物 100 mg (0.46 mmol) を

(0.20 mmol) の混合物を 60°C で 3 時間反応させた。冷却後、反応混合物をエタノール/水 (1:1) の 50 ml 中に注加し、2 時間激しく攪拌した。生成した沈殿を D4 ガラスフィルターを用いて濾取し、水洗後、100°C で乾燥した。

【0226】

【表 21】

加えて、150°C で 3 時間攪拌した。まだ温かい反応混合物を、エタノール 10 ml で注意しながら希釈し、フラスコ内容物を、少量ずつのエタノールと共に 2N 塩酸 100 ml 中に注加した。この混合物を室温で 2 時間攪拌し、生成した沈殿物を吸引濾取し、水/メタノールで繰り返し洗浄した。かくして得られた粗生成物を 100°C で乾燥した。染料をシリカゲルカラム (40 × 4 cm) を用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルムで溶出し

て精製した。

【表 22】

【0228】

収量: 510 mg (75 %). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 6 H, 2 CH_3), 1.28 (m_c , 16 H, 8 CH_2), 1.88 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.24 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.16 (m_c , 1 H, NCH), 7.35 (m_c , 2 H, フェニル), 7.53 (m_c , 3 H, フェニル), 8.50 (m_c , 8 H, ペリレン). - MS (70 eV); m/z (%): 649 (14), 648 (30) [M^+], 631 (7), 479 (4), 469 (3), 468 (18), 467 (69), 466 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 465 (20), 449 (5), 422 (5), 421 (8).

【0229】実施例 23: 2 g のヒドラジン分解

2 g (実施例 22 で得られた) の 500 mg (0.77 mmol) に、tert-ブチルアルコール 10 ml に溶解したヒドラジン水和物 (100%) の 1.0 ml (20.0 mmol) を加えて攪拌し、沸騰するまで加熱した。20 時間後、フラスコ内容物を水中に注加し、1 時間攪拌した。生成した沈殿物を吸引濾取し、水洗して、120°C で乾燥した。粗生成物をシリカゲルを用いたクロマトグラフィに 1 回付し、クロロホルム/エタノール (10:1) で溶出して、生成物を、スペクトルデータを基礎にして N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドと同定した。

【0230】実施例 24: N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-(2-ヒドラゾピリジン) イル イミド-9, 10-イミド

N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4:9,

10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-9, 10-イミド 250 mg (0.44 mmol) 及び 2-ヒドラゾピリジン 200 mg (1.80 mmol) を、2-メトキシエタノール 20 ml に加えて、室温で 20 時間攪拌した。更に 2-ヒドラゾピリジン 20 mg (0.18 mmol) を加えて、反応温度を 70°C に上げ、反応の進行を妨げ、4 時間後に反応を完結させた。溶媒を減圧下に留去し、粗生成物を酸化アルミニウムを用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルム/エタノール (10:1) で溶出した。酸化アルミニウムカラム (50 × 4 cm) を用いたフラッシュクロマトグラフィ (溶出剤: クロロホルム) 及びシリカゲルカラム (50 × 4 cm) を用いたフラッシュクロマトグラフィ (溶出剤: クロロホルム/氷酢酸 (10:1)) を行って、更に精製し、溶出液をロータリエバポレータを用いて濃縮し、残渣を水/メタノールで十分に洗浄し、減圧下に 60°C で乾燥した。

【0231】

【表 23】

収量: 70 mg (24 %), 融点: > 350 °C. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.57.

- R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /氷酢酸 (10 + 1)) = 0.48. - IR (KBr): $\nu = 3441 \text{ cm}^{-1}$ (m br.), 2956 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1718 (m), 1700 (s), 1685 (m br.), 1658 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1476 (w), 1459 (w), 1437 (m), 1404 (m), 1355 (m), 1346 (s), 1319 (w), 1253 (m br.), 1175 (m), 1110 (w), 1090 (w), 1035 (w), 966 (w), 855 (w), 810 (s), 746 (m).

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 6 H, 2 CH_3), 1.28 (m_c , 16 H, 8 CH_2), 1.87 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.26 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.17 (m_c , 1 H, NCH), 6.85 (m_c , 2 H, 芳香族), 7.57 (t, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1 \text{ Hz}$, 1 H, 芳香族), 8.14 (d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, 1 H, 芳香族), 8.58 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.59 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, ペリレン), 8.67 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 4 H, ペリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.02$, 22.57, 26.94, 29.20, 31.75, 32.37, 54.90, 108.82, 117.65, 122.93, 123.44, 126.30, 126.71, 129.49, 132.20, 134.10, 135.36, 137.99, 148.21, 157.02, 162.45. - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 527 nm (79 100), 490 (48 100), 459 (17 700). - 蛍光 (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$, 577. - MS (70 eV); m/z (%): 666 (5), 665 (20), 664 (41) [M^+], 648 (4), 647 (9) [$M^+ - \text{OH}$], 619 (6), 495 (4), 484 (17), 483 (41), 482 (39) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 465 (7), 439 (11), 438 (45), 437 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CO}$], 392 (4), 390 (5), 319 (5), 94 (5), 55 (5). - $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$ (664.8): 計算値: C 75.88, H 6.06, N 8.43; 実測値: C 75.94, H 5.99, N 8.22.

【0232】(C) 二発蛍光体のペリレン誘導体 III a の製造

実施例 25: N², N²-ビス (1-ブチルペンチル) -

N¹, N¹-ビス (ペリレン-3, 4:9, 10-ビス (ジカルボキシイミド))

N-(1-ブチルペンチル) ペリレン-3, 4:9, 1

0-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 150mg (0.28mmol) 及び N-(1-ブチルペンチル) ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-9, 10-イミド 150mg (0.29mmol) を、イミダゾール 1.5g 中で、140℃で70分間攪拌した。エタノール 15ml を加えて反応を終結させた。赤色の懸濁液を 2N 塩酸 50ml に注加して1時間攪拌し、沈殿した粗生成物を吸引濾取して、蒸留水で繰り返し洗浄した。精製のために、一夜乾燥した後、

収量: 120 mg (41 %). - R_f シリカゲル/CHCl₃ + 1-ブタノール (40 + 1) = 0.11. - R_f (シリカゲル/CHCl₃ + エタノール (10 + 1)) = 0.89. - IR (KBr): ν = 3030 cm⁻¹ (w), 2955 (m), 2928 (m), 2860 (m), 1736 (m), 1715 (s), 1698 (s br.), 1660 (s), 1616 (m), 1594 (s), 1579 (s), 1505 (w), 1465 (w), 1455 (w), 1430 (m), 1404 (s), 1354 (s), 1332 (s br.), 1253 (s br.), 1204 (m), 1192 (m), 1176 (m), 1125 (m), 1100 (m), 972 (w), 958 (w), 945 (w), 853 (m), 810 (s), 755 (m), 741 (s), 725 (m), 662 (m), 658 (m). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86 (t, 12 H, 4 CH₃), 1.30 (m_C, 16 H, 8 CH₂), 1.89 (m_C, 4 H, 4 α -CH₂), 2.24 (m_C, 4 H, 4 α -CH₂), 5.17 (m_C, 2 H, 2 NCH), 8.06 (s br., 4 H, ペリレン), 8.25 (s br., 4 H, ペリレン), 8.36 (s br., 4 H, ペリレン), 8.54 (s br., 4 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.08, 22.62, 29.26, 32.05, 54.82, 122.11, 122.41, 123.47, 125.61, 125.86, 128.88, 129.23, 132.03, 133.23, 134.92, 159.88. - UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 534 nm (230 100), 496 (94 700), 462 (29 800). - 蛍光 (CHCl₃): λ_{max} = 548 nm, 580. - 固体-状態蛍光: λ_{max} = 623 nm. - MS (70 eV); m/z (%): 1032 (6), 1031 (15) [M⁺], 1030 (21), 1014 (5), [M⁺ - OH], 1013 (8), 906 (12), 905 (24) [M⁺ - C₉H₁₈], 904 (13), 780 (33), 779 (80) [M⁺ - C₉H₁₈ - C₉H₁₈], 778 (100), 391 (17), 390 (34), 389 (8), 373 (14), 345 (8), 126 (6) [C₉H₁₈⁺]. - C₆₆H₅₄N₄O₈ (1031.2): 計算値: C 76.88, H 5.28, N 5.43; 実測値: C 76.28, H 5.44, N 5.29.

【0234】実施例 26: N², N²-ビス (1-ヘキシルヘプチル) -N¹, N¹-ビス (ペリレン-3, 4:9, 10-ビス (ジカルボキシイミド)) N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-9, 10-イミド 110mg (0.19mmol) 及び N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 100mg (0.17mmol) を、イミダゾール 1g 中で、140℃で1時間攪拌した。冷える前に、反応混合物をエタノール 50ml に溶解し、2N 塩酸 100ml を加えて、この混

生成物をクロマトグラフィに付し、担体として、最初に酸化アルミニウム (溶出剤: クロロホルム/1-ブタノール (40:1))、次いでシリカゲル (溶出剤: クロロホルム/1-ブタノール (40:1)) を用いた。濃赤色の主なバンドを単離してメタノール 20ml を加え、溶媒を留去し、100℃で乾燥した後、生成物を濃赤色粉末として得た。

【0233】

【表 24】

合物を室温で2時間攪拌した。沈殿した粗生成物を吸引濾取し、水及びメタノールで洗浄し、100℃で一夜乾燥した。精製のために、染料生成物を、酸化アルミニウムカラム (30 × 4 cm)、次いでシリカゲルによるクロマトグラフィに付し、溶出剤としてクロロホルム/1-ブタノール (40:1) を用いた。薄層クロマトグラフィで均質な染料画分を D4 ガラスフィルターを用いて濾取し、メタノールを加え、ロータリエバポレータを用いて濃縮し、減圧下 (0.1 torr) に 50℃で乾燥した。

【0235】

【表 25】

収量: 0.08 g (39 %). - R_f (シリカゲル/CHCl₃/1-ブタノール (40 + 1)) = 0.33. - IR (KBr): ν = 2954 cm⁻¹ (m), 2927 (s), 2856 (m), 1735 (w), 1717 (s), 1698 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (s), 1510 (w), 1457 (m), 1430 (m), 1404 (s), 1354 (m), 1334 (s), 1252 (s), 1204 (m), 1174 (m), 1130 (w), 1110 (w), 965 (w), 855 (w), 810 (s), 800 (m), 755 (w), 741 (m), 730 (w), 665 (w), 660 (w). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (t, 12 H, 4 CH₃), 1.28 (m_C, 32 H, 16 CH₂), 1.90 (m_C 4 H, 4 α -CH₂), 2.27 (m_C 4 H, 4 α -CH₂), 5.18 (m_C 2 H, 2 NCH), 8.22 (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン), 8.38 (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H ペリレン), 8.45 (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン), 8.61 (s br., 4 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.02, 22.58, 27.02, 29.21, 31.76, 32.36, 54.88, 122.21, 122.55, 123.56, 124.24 br., 125.82, 126.09, 129.03, 129.40, 131.01 br., 131.73 br., 132.10, 133.43, 135.15, 159.98, 163.21 br., 164.31 br.. - UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 535 nm (241 800), 496 (97 700), 462 (29 600). - 蛍光 (CHCl₃): λ_{\max} = 540 nm, 581. - 固体-状態蛍光: λ_{\max} = 530 nm, 637. - MS (70 eV): m/z (%): 1143 (0.8), 1142 (1.3) [M⁺], 962 (1.3), 961 (2.7), 960 (1.2) [M⁺ - C₁₃H₂₆], 780 (1.7), 779 (5.4), 778 (6.3) [M⁺ - C₁₃H₂₆ - C₁₃H₂₆], 572 (0.9), 392 (1.8), 391 (8), 390 (14), 373 (2), 345 (1), 182 (52) [C₁₃H₂₆⁺]. - C₇₄H₇₀N₄O₈ (1143.4): 計算値: C 77.73, H 6.17, N 4.90; 実測値: C 77.61, H 6.20, N 4.89.

【0236】実施例27: N², N²-ビス(1-ヘプチルオクチル)-N¹, N¹-ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)) N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド200mg (0.33mmol)、N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド200mg (0.32mmol) 及びイミダゾール1gの混合物を、140℃で1時間攪拌した。反応混合物をエタノール50mlに懸濁し、次いで2N塩酸100mlを加えて、この混

合物を室温で2時間攪拌した。粗生成物を吸引濾取し、メタノールで洗浄し、析出物を100℃で2時間乾燥した。粗生成物を、酸化アルミニウムカラム(30×4cm)、次いでシリカゲル(溶出剤: クロロホルム/1-ブタノール(40: 1))を用いたクロマトグラフィに付して精製した。得られた染料溶液をD4ガラスフィルターを用いて濾過し、メタノールを加え、混合物をロータリエバポレータを用いて濃縮し、減圧下(0.1torr)に50℃で8時間乾燥した。

【0237】

【表26】

収量: 110 mg (29 %). - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /1-ブタノール (40 + 1)) = 0.40.

- IR (KBr): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2926 (m), 2856 (m), 1735 (w), 1717 (m), 1699 (s),

1658 (m), 1618 (w), 593 (s), 1579 (m), 1510 (w), 1455 (w), 1431 (w), 1404 (m), 1354 (m),

1333 (s), 1252 (m), 1204 (w), 1174 (m), 1130 (w), 1110 (w), 970 (w), 855 (w), 810 (m),

741 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.80$ (t, 12 H, 4 CH_3), 1.28 (m_C , 40 H, 20 CH_2),

1.92 (m_C , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.27 (m_C , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.20 (m_C , 2 H, 2 NCH),

8.23 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 4 H, ベリレン), 8.39 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 4 H, ベリレン), 8.46 (d,

$^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 4 H, ベリレン), 8.63 (s br., 4 H, ベリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.03$,

22.58, 27.07, 29.23, 29.51, 31.79, 32.36, 54.88, 122.23, 122.57, 123.57, 124.24 br., 125.85,

126.13, 129.06, 129.44, 131.04 br., 131.76 br., 132.12, 133.47, 135.18, 160.00, 163.25 br.,

164.29 br.. - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 535 nm (241 700), 496 (97 800), 462 (29 700). -

蛍光 (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$, 580. - 固体-状態蛍光: $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}$, 624.

- MS (70 eV); m/z (%): 1199 (0.3), 1198 (0.3) [M^+], 990 (0.5), 989 (1), 988 (0.4)

[$M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{30}$], 780 (1), 779 (2), 778 (3) [988 - $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$], 601 (0.2), 600 (0.6), 583 (0.2), 403

(0.3), 396 (0.2), 393 (0.2), 392 (0.6), 391 (4), 390 (5), 374 (0.2), 373 (0.8), 346 (0.3), 345

(0.5), 210 (64) [$\text{C}_{15}\text{H}_{30}^+$]. - MS (FAB, 3-NBA); m/z (%): 1200 (2), 1199 (3), 1198 (1) [M^+],

1197 (2), 990 (15), 989 (21) [$M^+ + 1 - \text{C}_{15}\text{H}_{30}$], 779 (14), 778 (21) [$M^+ - 2 \text{ C}_{15}\text{H}_{30}$], 403

(15), 392 (31), 391 (100), 390 (48), 375 (24), 373 (31), 346 (30), 345 (25), 300 (11), 275

(18), 274 (11), 250 (9). - $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_8$ (1199.5): 計算値: C 78.10, H 6.55, N 4.67; 実測値:

C 78.28, H 6.79, N 4.72.

【0238】実施例28: N^2 , N^2 -ビス(1-オクチルノニル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))

N -(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-9, 10-イミド 0.14 g (0.22 mmol), N -(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 0.1 g (0.16 mmol) 及びイミダゾール 1 g の混合物を、140°C で1時間攪拌した。まだ熱い反応混合物をエタノールの約10mlで注意しながら希釈し、フラスコ内容物を少量ずつのエタノールと共に、2N塩酸100ml中に注加した。この混合物を室温で2時間攪拌し、析出した沈殿物を吸引濾取し、メタノールで繰り返し洗浄した。かくして得られた粗生成物を100°Cで8時間乾燥した(収量

220mg)。未反応のモノイミド-無水物及び他の副生成物を除くために、粗生成物を短い酸化アルミニウムカラムに通してクロロホルム/1-ブタノール(40:1)で溶出した。生成物をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィに付し、クロロホルム/1-ブタノール(40:1)で溶出して、更に精製した。再度、シリカゲルカラム(20×4cm)を用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルムで溶出して、痕跡の不純物を除去した。得られた染料画分をD4ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物(ごみ、シリカゲル)を除き、濾液にメタノールを加え、混合物をロータリエバポレータを用いて濃縮し、油拡散ポンプの減圧下に50°Cで8時間乾燥した。

【0239】

【表27】

収量: 110 mg (56 %). - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /1-ブタノール (40 + 1)) = 0.42. - IR (KBr):
 $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2925 (s), 2854 (m), 1738 (w), 1717 (s), 1699 (s), 1660 (s), 1616 (w),
 1594 (s), 1579 (m), 1510 (w), 1465 (w), 1460 (w), 1430 (w), 1404 (m), 1354 (m),
 1332 (s), 1253 (m), 1204 (w), 1174 (m), 1130 (w), 1112 (w), 970 (w), 855 (w), 810s, 800 (w),
 741 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.80$ (t, 12 H, 4 CH_3), 1.28 (m_c , 48 H, 24 CH_2),
 1.92 (m_c , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.26 (m_c , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.20 (m_c , 2 H, 2 NCH),
 8.22 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 4 H, ペリレン), 8.38 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 4 H, ペリレン), 8.45 (d,
 $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 4 H, ペリレン), 8.63 (s br., 4 H, ペリレン). -
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.04, 22.60, 27.07, 29.25, 29.53, 29.56, 31.80, 32.36, 54.89,$
 122.22, 122.55, 123.57, 124.24 br., 125.83, 126.11, 129.04, 129.41, 131.00 br., 131.71 br.,
 132.11, 133.44, 135.16, 159.99, 163.22 br., 164.30 br.. - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 535 nm
 (242 000), 496 (98 300), 463 (30 000). - UV (THF): λ_{max} (ϵ) = 530 nm (242 000), 492 (96
 700), 459 (27 100). - UV (トルエン): λ_{max} (ϵ) = 536 nm (209 700), 497 (87 300), 463 (26
 500). - UV ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ (65 %)): λ_{max} (ϵ) = 700 nm (91 600), 661 (235 400), 610 (77 200),
 436 (33 000). - 蛍光 (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$, 580. - 蛍光 (THF): $\lambda_{\text{max}} = 533 \text{ nm}$, 575. - 蛍光
 (トルエン): $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$, 583. - MS (70 eV); m/z (%): 1255 (1), 1254 (2) [M^+], 1018 (3),
 1017 (3), 1016 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$], 780 (4), 779 (8), 778 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{34} - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$],
 628 (4), 392 (10), 391 (40), 390 (72), 373 (8), 346 (4), 345 (4), 238 (35) [$\text{C}_{17}\text{H}_{34}^+$].
 - $\text{C}_{82}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_8$ (1255.6): 計算値: C 78.44, H 6.90, N 4.46; 実測値: C 78.45, H 7.08, N 4.43.

【0240】実施例29: N^2 , N^2 -ビス(1-ノニル
 デシル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 1
 0-ビス(ジカルボキシイミド))
 N^1 -(1-ノニルデシル)ペリレン-3, 4: 9, 10-
 テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド
 710mg (1.08mmol)、硫酸ヒドラジニウム70mg
 (0.54mmol)及びイミダゾール5gの混合物を、1
 40°Cで2時間維持した。冷やす前に、反応混合物をエ
 タノールの約40mlで希釈し、2N塩酸200ml中に注
 加した。2時間後、析出した沈殿物を吸引濾取し、メタ
 ノールで洗浄し、乾燥器中で100°Cで8時間乾燥し
 た。粗生成物を酸化アルミニウムカラム(60×3cm)
 を用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルム/1-
 ブタノール(40:1)で溶出し、次いでシリカゲルを

用いたカラムクロマトグラフィに付し、クロロホルム/
 1-ブタノール(40:1)で溶出して精製した。高純
 度の精製は、シリカゲルを用いたクロマトグラフィによ
 り、無水クロロホルムで溶出することで行い、少量の不
 純物が溶出する間、生成物はカラムの上部に吸着されて
 いた。次いで、二発色団の染料をクロロホルム/1-ブ
 タノール(40:1)で溶出し、別の不純物はカラムに
 残った。得られた染料の画分をD4ガラスフィルターを
 用いて濾過し、固形物(シリカゲル、ごみ)を除き、濾
 液にメタノールを加え、混合物を濃縮し、減圧下(0.
 1 torr)に50°Cで8時間乾燥した。

【0241】

【表28】

収量: 220 mg (31 %). - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 + 1-ブタノール (40 + 1)) = 0.21.
 - IR (KBr): ν = 2955 cm^{-1} (m), 2925 (m), 2851 (m), 1735 (w), 1716 (m br.), 1699 (s),
 1660 (s), 1593 (s), 1578 (m), 1510 (w), 1465 (w), 1430 (w), 1404 (m), 1351 (w), 1333 (s),
 1253 (m), 1205 (w), 1174 (w), 1130 (w), 965 (w), 855 (w), 810 (m), 795 (w), 740 (m), 725 (w).
 - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.81 (t, 12 H, 4 CH_3), 1.24 (m_c , 56 H, 28 CH_2),
 1.89 (m_c , 4 H, 4 α - CH_2), 2.24 (m_c , 4 H, 4 α - CH_2), 5.19 (m_c , 2 H, 2 NCH), 8.57 (d,
 3J = 8.2 Hz, 4 H, ペリレン), 8.61 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン), 8.69 (d, 3J = 7.9 Hz, 8 H,
 ペリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.04, 22.61, 27.07, 29.25, 29.55, 29.57, 31.84, 32.36,
 54.89, 122.25, 122.57, 123.57, 124.25 br., 125.86, 126.15, 129.07, 129.45, 131.03 br.,
 131.75 br., 132.13, 133.47, 135.19, 160.00, 163.27 br., 164.31 br.. - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) =
 534 nm (239 200), 496 (97 000), 462 (29 800). - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 538 nm,
 580. - 固体-状態蛍光: λ_{max} = 534 nm, 636. - MS (70 eV): m/z (%): 1312 (0.4),
 1311 (0.4) [$M^+ + 1$], 1309 (0.1) [$M^+ - 1$], 1293 (0.1), 1047 (0.5), 1046 (1), 1045 (2), 1044 (1),
 1028 (0.2), 1027 (0.3), 780 (3), 779 (7), 778 (6), 761 (1), 656 (4), 639 (2), 529 (1), 417 (1),
 415 (1), 404 (2), 403 (4), 393 (4), 392 (20), 390 (64), 389 (100), 373 (13), 345 (9), 274 (3),
 266 (8) [$\text{C}_{19}\text{H}_{38}^+$]. - $\text{C}_{86}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_8$ (1311.7): 計算値: C 78.75, H 7.22, N 4.27; 実測値: C
 78.75, H 7.26, N 4.10.

【0242】実施例30: N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシ
 ルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4:
 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))
 N -(2-メチル-5-tert-ブチルフェニル)ペリレ
 ン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水
 物-9, 10-イミド1. 10 g (2.00 mmol) に、
 イミダゾールに溶解したヒドラジン水和物50 mg (1.
 00 mmol) を加えて140°Cで1時間攪拌した。エタノ
 ール50 ml を加えて反応を終結させ、2N塩酸200 ml
 中に注加して、懸濁液を2時間攪拌した。析出した粗生
 成物を吸引濾取し、蒸留水で洗浄して乾燥した。粗生成
 物の収量は1.1 gであった。精製のために、粗生成物
 400 mg をクロロホルムに溶解して、最初に酸化アルミ
 ニウムカラム(30 × 4 cm)を通して濾過した、難溶性

のために、カラム1本当たり粗生成物100 mg を用い
 た。次にシリカゲルカラム(20 × 4 cm)を用いたカラ
 ムクロマトグラフィに付したが、生成物はクロロホルム
 で溶出されず、カラムの上部に吸着された。不純物を洗
 い出した後、溶出液をクロロホルム/1-ブタノール
 (40:1)に変えて生成物を溶出した。予め精製され
 た相を、最終的にシリカゲルカラムによるクロマトグラ
 フィに付し、クロロホルム/1-ブタノール(40:
 1)で溶出して、主要な画分を蛍光性の最初の流出物か
 ら分離することができた。溶媒混液を留去した後、生成
 物を100°Cで乾燥した。

【0243】

【表29】

収量: 150 mg (38 %), 融点: $> 350^{\circ}\text{C}$. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.84.
 - R_f (アルミニウムオキシド/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.97. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /
 1-ブタノール (40 + 1)) = 0.04. - IR (KBr): $\nu = 2963\text{ cm}^{-1}$ (m), 2920 (w), 1707 (s),
 1670 (s), 1616 (m), 1593 (s), 1579 (m), 1506 (m), 1429 (m), 1403 (m), 1354 (m),
 1336 (s), 1252 (m), 1198 (m), 1176 (m), 1125 (m), 970 (m), 960 (m), 850 (m), 830 (w),
 810 (s), 798 (m), 755 (w), 741 (m), 725 (w), 680 (w), 662 (m), 502 (w), 487 (m), 475 (w),
 425 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s, 18 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.17 (s, 6 H, 2 CH_3), 7.23
 (d, $^4J = 1.9\text{ Hz}$, 2 H, 芳香族), 7.35 (d, $^3J = 8.3\text{ Hz}$, 2 H, 芳香族), 7.44 (dd,
 $^3J = 8.3\text{ Hz}$, $^4J = 1.9\text{ Hz}$, 2 H, 芳香族), 8.75 (m, 16 H, ペリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$
 (CDCl_3): $\delta = 17.21, 31.34, 34.53, 122.47, 123.02, 123.78, 125.39, 126.39, 129.59, 130.68,$
 131.77, 132.33, 132.45, 133.83, 134.22, 135.36, 150.29, 160.07, 163.02. - UV (CHCl_3):
 λ_{max} (ϵ) = 535 nm (250 200), 495 (100 600), 462 (30 700), (標本は、中位の溶解性のために
 測定前24時に調整した). - 蛍光 (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 540\text{ nm}$, 580. - MS (70 eV): m/z (%):
 1071 (2), 1070 (6) [M^+], 1069 (9), 1056 (23), 1055 (70) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 1054 (100),
 1053 (26) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 1052 (31), 1039 (3), 1038 (4) [$1055 - \text{OH}$], 1037 (9), 999 (14),
 998 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$], 997 (27), 522 (26), 521 (71), 520 (13), 520 (22), 519 (18),
 503 (14), 463 (28), 462 (12), 373 (11), 345 (12), 131 (15), 91 (16) [$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3^+$].
 - $\text{C}_{70}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8$ (1071.2): 計算値: C 78.49, H 4.33, N 5.23; 実測値: C 77.79, H 4.53,
 N 5.11.

【0244】実施例31: N^2 -(2-メチル-5-tert-
 ーブチルフェニル)- N^2 -(1-オクチルノニル)-
 N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス
 (ジカルボキシイミド))

N -(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4: 9, 10-
 テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-
 イミド150mg (0.23mmol) 及び N -(2-メチル
 -5-tert-ーブチルフェニル)ペリレン-3, 4-無水
 物-9, 10-イミド150mg (0.28mmol) を、イ
 ミダゾール1g 中で 140°C で反応させた。反応を薄層
 クロマトグラフィ(保持体: 酸化アルミニウム; 展開
 剤: クロロホルム/1-ブタノール (40: 1)) でモ
 ニターし、2時間後にエタノール10mlを加えて反応を
 終結させた。反応懸濁液を、少量ずつのエタノールと共
 に2N塩酸100ml中に注加し、この混合物を室温で2

時間攪拌した。沈殿物を濾取し、メタノールで洗浄して
 100°C で2時間乾燥した(収量200mg)。過剰のモ
 ノイミド-無水物を除くために、粗生成物を酸化アルミ
 ニウムカラム(30×4cm)を用いたクロマトグラフィ
 に付し、クロロホルム/1-ブタノール(40: 1)で
 溶出した。更に、シリカゲルカラム(60×3cm)を用
 いたクロマトグラフィを行い、クロロホルム/1-ブタ
 ノール(40: 1)及びトルエン/アセトン(10:
 1)で溶出して精製した。かくして得られた染料画分
 を、D4ガラスフィルターを用いて濾過し、固形物(シ
 リカゲル)を除き、濾液にメタノールを加えて濃縮し、
 残渣を減圧(0.1torr)下に 60°C で8時間乾燥し
 た。

【0245】

【表30】

収量: 110 mg (41 %). - R_f (シリカゲル / CHCl_3 + 1-ブタノール (40 + 1)) = 0.30.
 - IR (KBr): ν = 2953 cm^{-1} (m), 2926 (m), 2854 (m), 1738 (w), 1718 (s sh), 1708 (s br.),
 1662 (m), 1618 (w), 1593 (s), 1581 (m), 1515 (w), 1429 (w), 1403 (m), 1354 (m), 1334 (s),
 1253 (m), 1201 (w), 1175 (m), 1130 (w), 973 (w), 960 (w), 855 (w), 810 (m), 800 (m), 755
 (w), 741 (m), 730 (w), 661 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.79 (t, 6 H, 2 CH_3), 1.19 (m_c , 24 H,
 12 CH_2), 1.32 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.91 (m_c , 2 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.20 (m_c , 5 H, 2 $\alpha\text{-CH}_2$, アリルー
 CH_3), 5.18 (m_c , 1 H, NCH), 7.31 (d, 2 H, 芳香族), 7.41 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, 芳香族),
 8.45 (m_c , 14 H, ペリレン), 8.72 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H, ペリレン). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ =
 14.05, 17.21, 22.60, 27.04, 29.24, 29.51, 29.67, 31.35, 31.80, 32.35, 34.54, 54.90, 122.31,
 122.45, 122.90, 123.65, 123.76, 125.42, 126.00, 126.26, 126.37, 129.54, 130.67, 131.79,
 132.16, 132.32, 132.46, 133.63, 133.85, 134.15, 150.28, 159.99, 160.11, 163.00. - UV
 (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 535 nm (240 500), 496 (97 000), 463 (29 500). - 蛍光 (CHCl_3):
 λ_{max} = 537 nm, 580. - 固体一状態蛍光: λ_{max} = 532 nm, 575, 625. - MS (70 eV);
 m/z (%): 1163 (0.2), 1162 (0.2) [M^+], 1145 (0.1) [$M^+ - \text{OH}$], 925 (0.7), 924 (0.5) [$M^+ -$
 $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$], 910 (0.6), 909 (0.9) [924 - CH_3], 852 (0.1), 851 (0.3), 779 (0.2), 778 (0.2) [924 -
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$], 629 (0.8), 628 (2), 611 (1), 537 (1), 536 (3), 522 (5), 521 (15), 519 (3), 466 (1),
 463 (3), 403 (1), 393 (1), 392 (5), 391 (17), 390 (29), 374 (1), 373 (3), 346 (2), 345 (2), 238
 (61) [$\text{C}_{17}\text{H}_{34}^+$]. - MS (FAB, 3-NBA); m/z (%): 1164 (12), 1163 (13), 1162 (5) [M^+], 1161 (3),
 1148 (1), 1147 (81), [$M^+ - \text{CH}_3$], 926 (3), 925 (4), 924 (81) [$M^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$], 909 (1) [924 -
 CH_3], 868 (1) [924 - C_4H_9], 613 (1), 537 (1), 535 (1), 523 (1) 522 (2). - $\text{C}_{76}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_8$
 (1163.4): 計算値: C 78.46, H 5.72, N 4.82; 実測値: C 78.13, H 6.13, N 4.59.

【0246】実施例32: N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))とヒドラジン水和物との反応

N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)) 60mg (0.05mmol)を、tert-ブチルアルコール15ml中で、ヒドラジン水和物0.5ml

(1.0mmol)を加えて還流加熱した。反応を薄層クロマトグラフィ(保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール(10:1))でモニターし、90分後に、2N塩酸100mlを滴下して反応を終結させた。その際、検出された原料は痕跡量に過ぎなかった。30分間の攪拌後、生成した沈殿物を濾取し、蒸留水で繰り返し洗浄し、エタノールで1回洗い、乾燥器中で100°Cで一晩乾燥した。生成物は、スペクトルデータ(IR, $^1\text{H-NMR}$, MS, 定性UV)を基礎にして、 N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))とヒドラジン水和物との反応

【0247】実施例33: N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))とヒドラジン水和物との反応
 N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)) 150

mg (0.20mmol)に、tert-ブチルアルコール20ml中で、ヒドラジン水和物0.5ml(1.0mmol)を加えて還流加熱した。反応を薄層クロマトグラフィ(A: 保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール(10:1); B: 保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム)でモニターした。2時間後、反応は終結した。

【0248】実施例34: N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))のtert-ブタノール性KOHによる加水分解

水酸化カリウム(85%)の0.10g(1.60mmol)を、沸騰しているtert-ブチルアルコール10mlに溶解した N^2 , N^2 -ビス(1-ヘキシルヘプチル)- N^1 , N^1 -ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))の0.3g(0.26mmol)の溶液に、激しく攪拌しながら加えた、この際、濃赤色への色の変化が見られた。反応を薄層クロマトグラフィ(保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/氷酢酸(10:1))でモニターするのは、使用した展開溶媒で生成物が幅広い不統一なバンドを生じたために非常に困難であった。しかしながら、25分後、原料は殆ど検出されなかった。次いで、氷酢酸50mlを注意しながら滴下して、反応を終結させた。懸濁液を2N塩酸150ml中に注加し、室温で1時間攪拌した。別の薄層クロマト

グラフィ（保持体：シリカゲル；展開剤：クロロホルム／エタノール（20：1））は、2種の主な生成物が形成されたことを示した。これらは、シリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：クロロホルム／エタノール（20：1））によって分離され、生成物の一つは、N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドと同定した。

【0249】(D) 三発蛍光体化合物の製造

実施例35：ビス〔N-（1-ノニルデシル）ペリレン-3, 4:9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）-N'-イル〕ペリレン-3, 4:9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）

N-（1-ノニルデシル）ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド300mg（0.45mmol）、ペリレンテトラカルボン酸二無水物90mg（0.23mmol）、酢酸亜鉛2水和物50mg（0.23mmol）及びイミダゾール3gの混合物を140℃で2時間撹拌した。反応混合物をエタノール50mlで希釈し、2N塩酸150ml中に注加し、この混合物を室温で2時間撹拌した。析出した沈殿物をD4ガラスフィルターを用いて濾取し、水／メタノールで洗い、110℃で一夜乾燥した。収量0.35g（89%）。粗生成物をシリカゲルを用いたクロマトグラフィに2回付し、クロロホルム／エタノール（20：1）で溶出した。副生物は最初の流出物として分離された。シリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：トルエン／氷酢酸（15：1））を行って、更に精製した。染料画分がカラムの担体に吸着されている間に、濃色の最初の流出物が分離されたが、精査することなく廃棄した。流出物は殆ど無色であったので、フラッシュクロマトグラフィの溶出溶媒をクロロホルム／1-ブタノールに変えて、純粋の染料画分を単離した。D4ガラスフィルターを用いて、この画分を濾過し、濾液にメタノールを加えてから溶媒を留去した。生成物を僅かな減圧下に、80～100℃の温度で非常に注意しながら乾燥した。

【0250】
【表31】

収量：0.03g（8%）。-R_f（シリカゲル/CHCl₃+1-ブタノール（40+1））=0.37。-IR（KBr）:

$\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2925 (s), 2854 (m), 1738 (m), 1718 (s br.), 1698 (s br.), 1660 (s), 1615 (w), 1592 (s), 1580 (s), 1508 (w), 1482 (w), 1465 (w), 1428 (m), 1403 (s), 1353 (m), 1329 (s), 1252 (s), 1202 (m), 1174 (m), 1126 (m), 970 (m), 962 (m), 852 (m), 830 (w), 810 (s), 800 (m), 796 (m), 755 (w), 739 (m), 723 (m), 663 (m).

-¹H-NMR (C₂D₂Cl₄/87°C): $\delta = 0.81$ (t, 12 H, 4 CH₃), 1.28 (m_c, 56 H, 28 CH₂), 1.90 (m_c, 4 H, 4 α -CH₂), 2.23 (m_c, 4 H, 4 α -CH₂), 5.16 (m_c, 2 H, 2 NCH), 8.47 (m_c, 12 H, ペリレン), 8.59 (d, ³J = 7.5 Hz, 4 H, ペリレン), 8.63 (d, ³J = 7.8 Hz, 4 H, ペリレン), 8.79 (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン). -¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄): $\delta = 14.05, 24.88, 29.20, 31.48, 31.76, 31.90, 34.05, 34.48, 57.03, 124.27, 124.81, 125.23, 126.03, 134.60, 162.63$. (150MHzの測定振動数で22,000回のパルスの持続にもかかわらず、ノイズの上に更なるシグナルは出現しない). -UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 538 nm (422 100), 497 (139 500), 463 (43 000). -UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 538 nm (419 500), 497 (135 800), 463 (41 300) (対照測定!). -蛍光 (CHCl₃): λ_{max} = 544 nm, 584. -MS (FAB, 3-NBA):

m/z (%): 1701 (0.1), 1700 (0.1), 1699 (0.02), 1698 (0.02) [M⁺], 1434 (0.3), 1433 (0.3), 1432 (0.04) [M⁺ - C₁₉H₃₈], 1168 (0.2), 1167 (0.2), 1166 (0.1) [1432 - C₁₉H₃₈], 1046 (0.1), 1045 (0.1), 1044 (0.1), 1043 (0.1), 780 (0.8), 779 (1), 778 (0.5), 764 (0.5), 750 (0.6), 735 (0.4), 734 (0.5), 391 (17), 390 (6), 373 (6), 345 (5). - Trifluorophoric dye の分子量は、更にゲルパーミューションクロマトグラフィ(GPC)で確認した。

-C₁₁₀H₁₀₂N₆O₁₂ (1700.1): 計算値: C 77.72, H 6.05, N 4.94; 実測値: C 77.49, H 6.01, N 4.77.

【0251】実施例36：ビス〔N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4:9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）-N'-イル〕ペリレン-3, 4:9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）
N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド0.30g（0.51mmol）、ペリレンテトラカルボン酸二無水物0.10g（0.26mmol）、酢酸亜鉛2水和物0.06g（0.26mmol）及びイミダゾール2gを使用した。反応時間：150℃で3.5時

10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド0.30g（0.51mmol）、ペリレンテトラカルボン酸二無水物0.10g（0.26mmol）、酢酸亜鉛2水和物0.06g（0.26mmol）及びイミダゾール2gを使用した。反応時間：150℃で3.5時

間。精製：酸化アルミニウムを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：クロロホルム／エタノール（10：1））及びシリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：トルエン／氷酢酸（15：1））、この過程で、濃色のバンドを分離したが精査することなく廃棄した。生成物の大

部分はカラムに吸着されており、僅かな圧をかけてクロロホルム／1-ブタノール（40：1）で溶出した（フラッシュクロマトグラフィ）。

【0252】

【表32】

収量：0.06 g (15 %). - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /1-ブタノール (40 + 1)) = 0.34. - IR (KBr): ν = 3065 cm^{-1} (w), 2952 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1738 (w), 1716 (s br.), 1698 (s br.), 1660 (s), 1616 (w), 1593 (s), 1580 (m), 1510 (w), 1460 (w), 1428 (m), 1403 (m), 1353 (m), 1329 (s), 1252 (m), 1202 (m), 1126 (m), 1108 (w), 965 (m), 852 (m), 810 (s), 796 (m), 762 (w), 738 (m), 725 (m), 663 (m). - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 90°C): δ = 0.87 (t, 12 H, 4 CH_3), 1.29 (m_c , 32 H, 16 CH_2), 1.95 (m_c , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.27 (m_c , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.16 (m_c , 2 H, 2 NCH), 8.50 (m_c , 12 H, ペリレン), 8.61 (d, 3J = 7.8 Hz, 4 H, ペリレン), 8.66 (d, 3J = 7.5 Hz, 4 H, ペリレン), 8.78 (d, 3J = 8.0 Hz, 4 H, ペリレン). - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 538 nm (416 900), 497 (135 000), 463 (38 500). - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 543 nm, 583. - MS (FAB, 3-NBA); m/z (%): 1532 (0.1), 1531 (0.1), 1530 (0.1) [M^+], 1350 (0.6), 1349 (0.6), 1168 (0.4), 1167 (0.5), 1166 (0.2) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 961 (0.4), 779 (3), 391 (24), 390 (14), 373 (18), 345 (14). - trifluorophoric dye の分子量は、更にゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で確認した。 - $\text{C}_{98}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1531.7): 計算値: C 76.85, H 5.13, N 5.49; 実測値: C 75.91, H 5.04, N 5.67.

【0253】実施例37：ビス[N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)-N'-イール]ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)

N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 0.24 g (0.37 mmol) 及びペリレンテトラカルボン酸二無水物の 0.07 g (0.18 mmol) を、イミダゾール 5 g 中で 160°C の油浴温度で 4 時間撹拌した。まだ温かい反応混合物にエタノール 50 ml を注意しながら加え、2N塩酸 200 ml 中に注加し、この混合物を室温で 2 時間撹拌した。析出した沈殿物をガラスフィルターで濾取し、水洗し、空气中で一夜乾燥した。収量 0.25 g (88%)。粗生成物を、酸化アルミニウムカラム (30 × 4 cm) を通して濾過し、クロロホルム／エタノール (20:1) で溶出した。シリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：クロロホルム／エタノール (20:1)）を行って精製し、この過程で、生成物がカラムに吸着されている間に、副生物の画分を流出した。移動相をクロロホルム／エタノール (1

0:1) に変えることによって、三発色団の染料を幅広いバンドとして溶出した。興味深いことには、染料のバンドは三発色団の染料 (UVスペクトル) を含む二つの画分に分離された：シリカゲルを用いたフラッシュクロマトグラフィ（溶出剤：トルエン／氷酢酸 (15:1)）により、一つの画分は強い赤色染料のバンドとして得られ、第二の画分はクロマトグラフィカラムに吸着されていた。流出液が殆ど無色になった時、溶出溶媒をクロロホルム／1-ブタノール (40:1) に変え（フラッシュクロマトグラフィ）、この方法で、第二の画分を単離した。両方の画分を、別々に、D4 ガラスフィルターを用いて濾取し、単離し、乾燥して、別々に、性質を確認したが、両画分のスペクトルデータ (UV, IR, GPC) は同一であった。第一の画分は、600 MHz $^1\text{H-NMR}$ においてのみに僅かな不純物の存在を示した。両画分は、薄層クロマトグラフィで区別することができなかった。

【0254】

【表33】

- 収量: 50 mg (第1の画分) (18 %) 及び 110 mg (第2の画分) (39 %). 全収率: 57 %.

- R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (10 + 1)) = 0.88. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /エタノール (20 + 1)) = 0.17. - R_f (シリカゲル/ CHCl_3 /1-ブタノール (40 + 1)) = 0.05.

- IR (KBr): ν = 2955 cm^{-1} (m), 2926 (m), 2854 (m), 1732 (w sh), 1716 (s sh), 1698 (s), 1658 (m), 1616 (w), 1593 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1458 (w), 1429 (w), 1403 (m), 1353 (m), 1330 (s), 1252 (m), 1203 (m), 1174 (m), 1126 (w), 970 (w), 855 (w), 810 (m), 800 (w), 796 (w), 739 (m), 725 (w), 663 (m). - $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 115 °C): δ = 0.89 (t, 12 H, 4 CH_3), 1.35 (m_c , 40 H, 20 CH_2), 1.94 (m_c , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 2.29 (m_c , 4 H, 4 $\alpha\text{-CH}_2$), 5.18 (m_c , 2 H, 2 NCH), 8.53 (m_c , 12 H, ペリレン), 8.64 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン), 8.69 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン), 8.79 (d, 3J = 8.0 Hz, 4 H, ペリレン). - UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 537 nm (407 000), 497 (13 4000), 463 (41 600). - 蛍光 (CHCl_3): λ_{max} = 544 nm, 583. - trifluorophoric dye の分子量は、更にゲルマシーションクロマトグラフィ(GPC)で確認した.

- $\text{C}_{102}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1587.9): 計算値: C 77.15, H 5.46, N 5.29; 実測値: C 76.53, H 5.71, N 5.09. - 完結のために第一の画分の値を列記した: $\text{C}_{102}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1587.9): 計算値: C 77.15, H 5.46, N 5.29; 実測値: C 74.52, H 6.02, N 4.57.

【0255】 (E) 本発明のホルムアミド Ia の製造
 実施例 38: N-(1-ヘプチルオクチル)-N'-(N''-ホルムアミジル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)
 N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 0.23 g (0.38 mmol) にギ酸 (99%) 20 ml を加え、この混合物を 70 °C で 6 ~ 18 時間撹拌した。原料は、徐々に溶解した。反応の進行を薄層クロマトグラフィ(保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール (10:1)) でモニターした。更に、溶液の蛍光性は顕著に増加した。反応生成物をメタ

ノール/水 (1:1) の 200 ml 中に注加し、15 分間撹拌した。析出した沈殿物を大量の水で中性になるまで洗い、次いで 100 °C で 1 時間乾燥した。収量 0.25 g。不安定な生成物が高い純度で得られ、次の反応に使用した。しかしながら、元素分析のためには、シリカゲルを用いたクロマトグラフィ(トルエン/エタノール (10:1)) を要した。上記のように、この染料は不安定であった。それ故に、溶出液は、できるだけ低い水浴温度で留去する必要があった。

【0256】

【表 34】

クロマトグラフィの後での収量: 0.14 g (58 %) 融点: 339 - 341°C. R_f (シリカゲル/CHCl₃/エタノール = (10 + 1)) = 0.40. - R_f (シリカゲル/トルエン/エタノール = (10 + 1)) = 0.52.
 - IR (KBr): ν = 3441 cm⁻¹ (s br.), 2958 (m), 2927 (m), 2855 (m), 1725 (m), 1700 (s br.), 1685 (m), 1660 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1508 (w), 1460 (w), 1435 (w), 1405 (m), 1355 (m sh), 1347 (m), 1305 (w), 1255 (m br.), 1202 (w), 1176 (w), 855 (w), 809 (m), 800 (w), 740 (m). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.28 (m_C, 20 H, 10 CH₂), 1.90 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂), 2.23 (m_C, 2 H, 2 α -CH₂), 5.15 (m_C, 1 H, NCH), 7.97 (s, 1 H, NH), 8.41 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.46 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, ペリレン), 8.51 (d br., J = 7.5 Hz, 2 H, ペリレン), 8.51 (s, 1 H, H-RC=O), 8.59 (s br., 2 H, ペリレン). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.05, 22.60, 27.04, 29.21, 29.51, 31.79, 32.35, 55.05, 122.23, 122.92, 123.51, 129.27, 132.08, 133.66, 135.37, 158.87, 160.85. - UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 527 nm (79 700), 490 (48 600), 460 (17 700). - 蛍光 (CHCl₃): λ_{max} = 535 nm, 576. - MS (70 eV); m/z (%): 644 (8), 643 (22) [M⁺], 616 (8), 615 (20) [M⁺ - CO], 601 (7), 600 (17), 505 (5), 435 (7), 434 (23), 433 (4) [M⁺ - C₁₅H₃₀], 418 (9), 407 (12), 406 (54), 405 (100) [615 - C₁₅H₃₀], 392 (7), 391 (33), 390 (58), 377 (6), 376 (25), 321 (8), 69 (5), 55 (6). - C₄₀H₄₁N₃O₅ (643.8): 計算値: C 74.63, H 6.42, N 6.53; 実測値: C 73.75, H 6.49, N 6.51.

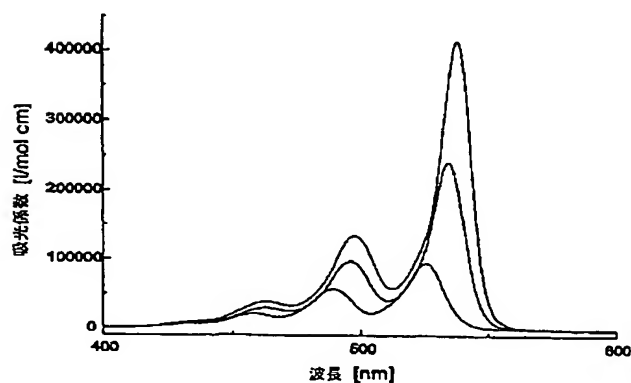
【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の一発蛍光体のペリレン誘導体（最低の極大吸光係数を有する曲線）、及び二発蛍光体（中間の極大吸光係数を有する曲線）並びに三発蛍光体（最高の極大吸光係数を有する曲線）のペリレン誘導体 III a 及び III b の UV/可視スペクトルである。

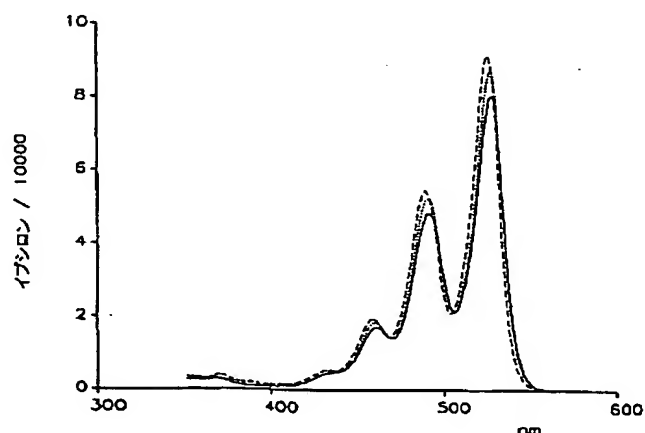
【図 2】 図 2 は、アミノペリレン染料（2 d）（実施例

5）（R¹ = 1-オクチルノニル）（—）、ペリレンヒドラゾン（3）（実施例 8）（R¹ = 1-オクチルノニル、R¹⁶ = H、R¹⁷ = C₆H₅）（・・・）及び式 (VI) のペリレンビスイミド（R¹ = R¹⁸ = 1-オクチルノニル）（——）の、クロロホルム溶液での UV/可視スペクトルの比較である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 ヴォルフガング ヨナ
 ドイツ連邦共和国 84478 ヴァルトクラ
 イブルク ヴァルンスドルファー シュト
 ラーセ 28